

**Optimierung von strukturellen und funktionellen Eigenschaften
von NiTi mit Pseudoelastizität/Formgedächtnis für den
medizinischen Einsatz**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.–Ing.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von

Dipl.-Ing. Andreas Undisz

geboren am:

04.12.1981

in Jena

Gutachter

1. Prof. Dr. Markus Rettenmayr (Friedrich-Schiller-Universität Jena)
2. Prof. Dr. Michael Pohl (Ruhr-Universität Bochum)
3. Prof. Dr. Uwe Glatzel (Universität Bayreuth)

Tag der letzten Rigorosumsprüfung: 21. September 2009

Tag der öffentlichen Verteidigung: 03. November 2009

1. EINLEITUNG	4
2. STAND DES WISSENS	6
2.1. Grundlagen, Beeinflussung und Charakterisierung von Formgedächtniseffekt und Pseudoelastizität von Ni-Ti-Legierungen	6
2.1.1. Formgedächtnis und Pseudoelastizität	6
2.1.2. Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf Umwandlungstemperaturen und Umwandlungscharakteristik von NiTi	9
2.1.3. Einfluss thermomechanischer Behandlungen auf Umwandlungstemperaturen und Umwandlungscharakteristik von NiTi	11
2.1.4. Charakterisierung von NiTi durch „Bend and Free Recovery“	13
2.2. Aspekte zur Biokompatibilität von NiTi	15
2.2.1. Zusammensetzung der Oxidschicht auf NiTi nach Wärmebehandlung	17
2.2.2. Einfluss der Wärmebehandlungstemperatur auf die Zusammensetzung der Oxidschicht	18
2.2.3. Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks während der Wärmebehandlung auf die Oxidschicht	19
2.2.4. Einfluss der Oxidschichtdicke auf die Biokompatibilität und Bestimmung der Dicke der Oxidschicht auf NiTi	20
2.3. Einfluss von Verformung auf Korrosion, Ni-Freisetzung und Biokompatibilität von NiTi	21
2.3.1. Korrosion von verformtem NiTi	22
2.3.2. Einfluss von Verformung auf die Ni-Abgabe aus NiTi	23
2.4. Zielstellung der Arbeit	24
3. METHODEN UND EXPERIMENTELLER TEIL	26
3.1. NiTi-Draht und NiTi-Blech als Untersuchungsmaterial	26
3.2. Kurzzeitglühung der NiTi-Proben	27
3.3. Aufbau und Durchführung des Bend and Free Recovery Tests	28
3.4. Gefügeuntersuchungen an NiTi	30
3.5. Rutherford-Weitwinkelstreuung und resonante Rutherford-Weitwinkelstreuung	31
3.5.1. Bestimmung der Dicke der Oxidschichten	34
3.6. In-situ Dehnungsversuche im Rasterelektronenmikroskop	35
3.6.1. Identifizierung von Rissen in der Oxidschicht	35
3.6.2. Dehnapparat und Durchführung der in-situ Experimente	36

4. ERGEBNISSE	37
4.1. Temperatur-Zeit-Kurven der Kurzzeitglühungen	37
4.2. Einfluss der Kurzzeitglühungen auf die A_F -Temperatur und die Umwandlungscharakteristik	40
4.2.1. A_F -Temperaturen in Abhängigkeit von Temperatur und Dauer der Kurzzeitglühungen	40
4.2.2. Umwandlungscharakteristik in Abhängigkeit von Temperatur und Dauer der Kurzzeitglühung	43
4.2.3. Änderung des Gefüges durch die Kurzzeitglühungen	46
4.3. Untersuchung der Oxidschichten nach der Kurzzeitglühung	48
4.3.1. Lichtmikroskopische Untersuchungen	48
4.3.2. REM-Untersuchungen an NiTi-Drähten und Blechen vor und nach den Kurzzeitglühungen	50
4.3.3. RBS-Messungen an den NiTi-Blechen	52
4.3.4. RRBS-Messungen an den NiTi-Blechen	57
4.4. REM-Untersuchungen an verformten NiTi-Proben	59
4.4.1. REM-Untersuchungen an einem gezielt beschädigten NiTi-Blech/ Identifizierbarkeit von Rissen	59
4.4.2. Verhalten der Oxidschichten unter Zugbelastung	61
5. DISKUSSION	64
5.1. Einfluss von Rekristallisation, Erholung und Ausscheidungsprozessen während der Kurzzeitglühungen auf A_F -Temperatur und Umwandlungscharakteristik	64
5.1.1. Mögliche Prozesse während der Kurzzeitglühung	64
5.1.2. Änderung der A_F -Temperatur durch Kurzzeitglühung	66
5.1.3. Änderung der Umwandlungscharakteristik durch Kurzzeitglühung	69
5.2. Oberflächenfärbung und Bedeutung für die Charakterisierung der Oxidschicht	72
5.3. Charakterisierung der Oxidschichten anhand der RBS- und der RRBS-Messungen	74
5.4. Schädigungsmechanismus der Oxidschichten	76
5.4.1. Einfluss der Längsdehnung auf die Defektentstehung	76
5.4.2. Einfluss der Querkontraktion auf die Defektentstehung	77
5.5. Lüders-ähnlicher Verformungsmechanismus und Folgen für die Schädigung der Oxidschicht	80
5.6. Einfluss der verschiedenen Schädigungsmechanismen auf die Biokompatibilität	81
6. ZUSAMMENFASSUNG	85
7. LITERATUR	88

1. Einleitung

In jüngerer Zeit haben minimalinvasive Operationstechniken in der Medizin verstärkt Einzug gehalten und wesentlich zur Verringerung der Rekonvaleszenzzeiten sowie der Risiken für die Patienten beigetragen. Minimalinvasive Operationstechniken erfordern die Verwendung von Materialien mit besonderen funktionellen und strukturellen Eigenschaften. Wichtige Vertreter sind biokompatible Ni-Ti-Legierungen mit Formgedächtnis oder Pseudoelastizität, die als Implantate für den Einsatz im Herz oder im Bereich der Herzkranzgefäße Verwendung finden. Für die NiTi-Phase bereits in den 1960iger Jahren entdeckt, erlauben Formgedächtnis bzw. Pseudoelastizität die Implantate zu einem kleinen Querschnitt zu „falten“, um sie durch dünne Katheter zu applizieren. Im Inneren des Körpers entfalten sie sich nach dem Verlassen des Katheters und nehmen ihre ursprüngliche Form wieder an. Durch die besonderen elastischen bzw. pseudoelastischen Eigenschaften üben Implantate aus NiTi auch bei geringer Dimensionierung vergleichsweise hohe Kräfte mit entsprechend guter Stütz- oder Haltefunktion aus.

Während die strukturellen Eigenschaften Formgedächtnis und Pseudoelastizität auf einer diffusionslosen martensitischen Umwandlung des Materials beruhen, ist die funktionelle Eigenschaft Biokompatibilität von NiTi eng verknüpft mit einer Oxidschicht auf der Oberfläche des Materials. Diese Oxidschicht kann als Barriere wirken, die den Kontakt der Legierung zu Körperflüssigkeiten und Gewebe unterbindet. Die Freisetzung von Metallionen aus der Legierung wird so wirkungsvoll unterdrückt. Die Kombination struktureller und funktioneller Eigenschaften macht NiTi bis zum heutigen Zeitpunkt zum einzigartigen Material für Implantate und Einführsysteme für minimalinvasive Operationstechniken.

Formgedächtnis/ Pseudoelastizität sowie Biokompatibilität von NiTi sind abhängig von der Vorbehandlung des Materials und werden durch thermomechanische Behandlungen beeinflusst. Obwohl während der Herstellung von Implantaten aus NiTi zum Teil mehrere Wärmebehandlungen, unter Anderem zum Einprägen der endgültigen Form, durchgeführt werden müssen, sind die Auswirkungen einer Wärmebehandlung mit Haltezeiten von unter 30min auf die Eigenschaften der Legierung bisher nicht im Detail geklärt. Für den Einsatz als Implantatmaterial ist es aber unerlässlich, dass die strukturellen und die funktionellen Eigenschaften von NiTi reproduzierbar eingestellt werden, um vollständiges Entfalten von Implantaten zu gewährleisten und Entzündungen oder Abstoßungsreaktionen zu vermeiden.

Beim Einführen durch den Katheter treten an den Implantaten erhebliche einmalige Verformungen, während des Einsatzes im Körper zyklische Verformungen auf. In der

Literatur gibt es Hinweise, dass derartige Verformungen die Ni-Abgabe und Korrosionsanfälligkeit erhöhen. Als Ursache werden Schäden in der Oxidschicht aufgrund der Verformung vorgeschlagen, ohne dass dies im Detail nachgewiesen wird. Ebenso ist eine Klärung der Schädigungsmechanismen bisher nicht erfolgt.

In der vorliegenden Arbeit sollen die Auswirkungen von Kurzzeitglühungen und von pseudoelastischer Verformung auf die strukturellen und funktionellen Eigenschaften von NiTi untersucht werden. Dazu wird kommerziell verfügbares und medizinisch zugelassenes NiTi, wie es von Implantatherstellern häufig in Form von dünnen Drähten verwendet wird, mit Parametern ähnlich wie bei der Herstellung von Implantaten wärmebehandelt.

Untersucht werden die Umwandlungstemperaturen, die Umwandlungscharakteristik, Dicke und Zusammensetzung der Oxidschicht sowie die mechanische Stabilität der Oxidschicht.

Aufgrund des Einsatzes neu konstruierter Geräte (Messgerät für Umwandlungsverhalten dünner Drähte), in der Literatur bisher für NiTi nicht verwendeter Methoden (Rutherford-Weitwinkelstreuung zur quantitativen Charakterisierung der Oxidschicht) und gezielter Fragestellungen (elastische Verformung und Rissbildung der Oxidschicht während der Verformung des pseudoelastischen NiTi) wird erwartet, dass zum Verständnis des Verhaltens von NiTi als Implantatmaterial beigetragen werden kann und Möglichkeiten und Ansätze zur Optimierung der strukturellen und der funktionellen Eigenschaften für den medizinischen Einsatz aufgezeigt werden.

2. Stand des Wissens

2.1. Grundlagen, Beeinflussung und Charakterisierung von Formgedächtniseffekt und Pseudoelastizität von Ni-Ti-Legierungen

Die Entdeckung des Formgedächtniseffekts und der Pseudoelastizität von Ni-Ti-Legierungen mit einem Atomverhältnis von ca. 50:50 geht zurück auf die 1960iger [1] bzw. 1970iger [2] Jahre. Diese Eigenschaften waren bereits zuvor von anderen Legierungssystemen bekannt [3, 4], sind aber in Ni-Ti-Legierungen am stärksten ausgeprägt. und haben in diesem Legierungssystem die größte wirtschaftliche Bedeutung und das größte Anwendungspotential [5].

Zur Gewährleistung der Funktionsfähigkeit von Implantaten aus Ni-Ti-Legierungen sind sowohl spezifische Kenntnisse zur Einstellung und Optimierung als auch besondere Methoden zur Charakterisierung von Formgedächtniseffekt und Pseudoelastizität notwendig. Die Einstellung der Materialeigenschaften wird durch Änderung der chemischen Zusammensetzung oder durch thermomechanische Behandlungen der Legierung bewerkstelligt. Für die Charakterisierung der Materialeigenschaften sind angepasste oder eigens entwickelte Messverfahren notwendig. Im folgenden Abschnitt werden zunächst die Ursachen für Formgedächtnis und Pseudoelastizität von Ni-Ti-Legierungen aus materialwissenschaftlicher Sicht beschrieben, die Möglichkeiten zur Beeinflussung der Eigenschaften werden präsentiert und Charakterisierungsverfahren vorgestellt.

2.1.1. Formgedächtnis und Pseudoelastizität

Dem Formgedächtniseffekt und der Pseudoelastizität von metallischen Legierungen liegt generell eine martensitische (diffusionslose) thermoelastische Umwandlung zugrunde, die durch Temperaturänderung bzw. äußere mechanische Spannung ausgelöst werden kann. Im Ni-Ti-Legierungssystem zeigt die NiTi-Phase eine solche Umwandlung. Die NiTi-Phase existiert in einem schmalen Konzentrationsbereich, der sich in Abhängigkeit von der Temperatur von ca. 50at.% bis maximal 56at.% Ni erstreckt [6]. Bei Raumtemperatur hat NiTi nur einen schmalen Stabilitätsbereich bei ca. 50at.% Ni [6].

Die Tieftemperaturphase von NiTi wird als Martensit bezeichnet und besitzt eine monokline Kristallstruktur, während die als Austenit bezeichnete Hochtemperaturphase in kubischer Kristallstruktur auftritt [7]. Zusätzlich kann die R-Phase mit trigonaler Kristallstruktur als Zwischenphase auftreten. Die R-Phase wird durch Ausscheidungen oder eine hohe Zahl von Defekten, die im Material innere Spannungen erzeugen, begünstigt [8].

Die Charakterisierung der Phasenumwandlung wird über die Umwandlungstemperaturen sowie über die Umwandlungscharakteristik vorgenommen. Als Umwandlungstemperaturen sind Austenit-start (A_s), Austenit-finish (A_f), Martensit-start (M_s) und Martensit-finish (M_f) von Bedeutung. Wenn eine mehrstufige Umwandlungscharakteristik mit dem Auftreten der R-Phase vorliegt, können zusätzlich die R-Phase-start (R_s bzw. R'_s) und die R-Phase-finish (R_f bzw. R'_f) Temperaturen bestimmt werden [7]. Wird die R-Phase beim Abkühlen von austenitischen NiTi gebildet so gelten die Bezeichnungen R_s und R_f , wird die R-Phase beim Aufheizen von martensitischem NiTi gebildet gilt die Bezeichnung R'_s und R'_f .

In Abbildung 1 ist die Lage der Umwandlungstemperaturen am Beispiel einer einstufigen Martensit zu Austenit Umwandlung ohne das Auftreten der R-Phase dargestellt. Mögliche Methoden zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen und der Umwandlungscharakteristik werden in Abschnitt 2.1.4 beschrieben.

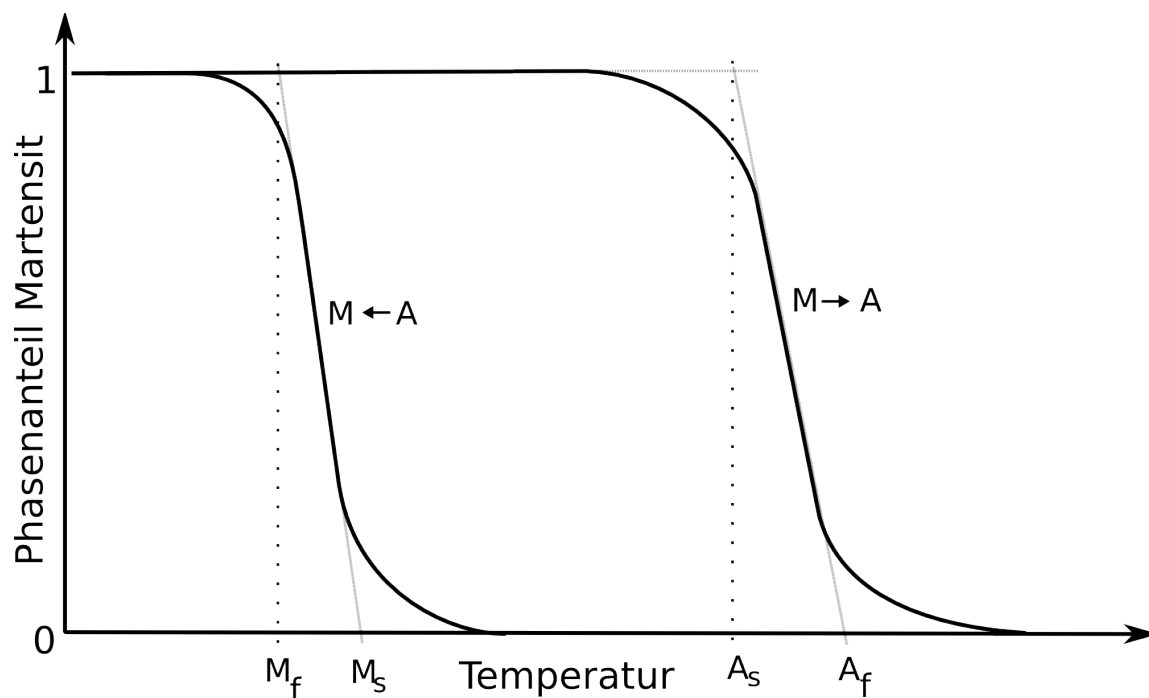


Abbildung 1: Phasenanteil an Martensit in Abhängigkeit von der Temperatur; Lage der Umwandlungstemperaturen A_s , A_f , M_s und M_f ist markiert

Zusätzlich zur martensitischen Umwandlung ist für den Formgedächtniseffekt das Auftreten von gitterinvarianten Scherungsprozessen notwendig [9]. Bei NiTi werden die Scherungsprozesse durch Zwillingsbildung realisiert. Die Verformung des Martensits findet unterhalb von M_f durch die Ausrichtung von Zwillingen statt. Bei Erhöhung der Temperatur über A_s beginnt die Umwandlung zu Austenit. Die Verformung des Martensits, die durch das Umklappen von Zwillingen erreicht wurde, wird dabei rückgängig gemacht. Bei Erreichen von A_f sind die Umwandlung zu Austenit und die Rückverformung abgeschlossen. Beim anschließenden Abkühlen unter M_s bildet sich der Martensit mit (selbst) angeordneten Zwillingen, sodass keine makroskopische Formänderung entsteht [10]. Dieser Vorgang, der eine im martensitischen Zustand aufgebrachte Verformung bei Erhitzen über die Umwandlung zu Austenit rückgängig macht, wird als Einweg-Formgedächtniseffekt bezeichnet. Durch wiederholtes ähnliches Verformen eines Werkstückes aus NiTi können lokale Spannungen z.B. durch Versetzungen im Material verbleiben. Diese Spannungen können dazu führen, dass sich beim Abkühlen die Zwillinge des Martensits in einer bevorzugten Weise anordnen [11]. Dabei werden die Spannungen minimiert. Das Werkstück besitzt in diesem Fall sowohl in der martensitischen als auch in der austenitischen Variante jeweils eine bevorzugte makroskopische Form. Durch Temperaturänderung wird die jeweilige Form angenommen, weshalb der Vorgang als Zweiwege-Formgedächtniseffekt bezeichnet wird. Eine zusätzliche äußere Krafteinwirkung ist für die Formänderung nicht notwendig.

Die Pseudoelastizität (auch als Superelastizität bezeichnet) beruht im Gegensatz zum Formgedächtnis nicht auf einer temperaturgesteuerten sondern auf einer spannungsinduzierten Umwandlung. Durch das Aufbringen einer äußeren mechanischen Belastung wird Austenit zu Martensit umgewandelt [12]. Der Martensit bildet sich in einer Anordnung, die zu einer Verringerung der Spannungen im Material und damit zu einer Verformung des Werkstücks führt. Es liegt ein Lüders-ähnliches Verhalten vor, d.h. die spannungsinduzierte Martensitbildung beginnt an einer oder mehreren Stellen der Probe und breitet sich von dort aus [13-16]. Wird das Material wieder entlastet, kommt es zur Rückumwandlung von spannungsinduziertem Martensit zu Austenit und damit zur Rückverformung zur Ausgangsform.

Unabhängig davon, ob Formgedächtnis oder Pseudoelastizität eingesetzt wird, ermöglicht die Umwandlung der Kristallgitter des Martensits und des Austenits ineinander für die NiTi-Phase reversible Verformung von bis über 10% [17, 18].

Ob eine Ni-Ti-Legierung Formgedächtnis oder Pseudoelastizität zeigt, wird durch die relative Lage der Umwandlungstemperaturen zur Umgebungstemperatur bestimmt. Wird unterhalb

von M_f verformt, liegt Formgedächtnis vor. Bei Verformung oberhalb von A_f verhält sich das Material pseudoelastisch. Die Temperatur darf aber nicht beliebig weit über A_f liegen, da sonst die Energie für plastische Verformung durch Versetzungsbewegung im Austenit kleiner wird als die Energie, die zur spannungsinduzierten Martensitbildung notwendig ist [19]. In diesem Fall wird eine dauerhafte plastische Verformung des Materials über Versetzungsbewegung im Austenit erfolgen. Zur Charakterisierung der Pseudoelastizität von NiTi ist demzufolge die A_f -Temperatur die wichtigste Umwandlungstemperatur. Die anderen Umwandlungstemperaturen spielen eine untergeordnete Rolle. Aus diesem Grund wird im Folgenden besonderes Augenmerk auf die Zusammenhänge zur Beeinflussung der A_f -Temperatur gelegt. Im Falle der Ni-Ti-Legierungen wird die Verschiebung der Umwandlungstemperaturen und die Änderung der Umwandlungscharakteristik durch Änderung der chemischen Zusammensetzung und/ oder durch thermomechanische Behandlung erreicht. Die Auswirkungen von Änderungen der Zusammensetzung und der thermomechanischen Behandlung auf die Eigenschaften des Materials können sich gegenseitig verstärken oder abschwächen [20], weshalb sich ein komplexer Zusammenhang ergibt und die Kontrolle der Materialeigenschaften erschwert wird.

2.1.2. Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf Umwandlungstemperaturen und Umwandlungscharakteristik von NiTi

Die Umwandlungstemperaturen sind abhängig vom Verhältnis von Ni zu Ti in der Legierung und können entsprechend durch Zulegieren von Ni oder Ti verschoben werden [21]. Analog wird die Verschiebung der Umwandlungstemperaturen durch Zulegierung anderer Elemente erreicht. Voraussetzung ist aber, dass die zulegierten Elemente als Substitution entweder für Ni oder für Ti in der Legierung gelöst werden [22]. In der vorliegenden Arbeit wird medizinisch zugelassenes binäres Ni-Ti behandelt, deshalb wird der Einfluss von anderen Legierungselementen auf die Umwandlungstemperaturen und die Umwandlungscharakteristik nicht weiter ausgeführt.

Der Einfluss des Ni-Gehaltes (bzw. des Verhältnisses von Ni zu Ti) auf die Umwandlungstemperaturen wurde in [21] mittels eines thermodynamischen Modells unter Verwendung experimenteller Daten aus anderen Untersuchungen, beschrieben. Für Ni-reiche Ni-Ti-Legierungen zeigt sich eine ausgeprägte Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen, sodass sich M_s durch eine Variation von 1at.% Ni in der Legierung um über 100K ändern kann. Die

Ursachen für dieses Verhalten sind noch nicht im Detail verstanden. Eine in der Literatur verfügbare Theorie stützt sich auf das Verhalten der elastischen Konstante c' im Zusammenhang mit der Änderung der Zusammensetzung der Legierung und der Temperatur [23]. Zunächst wird davon ausgegangen, dass die Umwandlung von Austenit zu Martensit bei einem bestimmten Wert X der elastischen Konstante c' stattfindet. Dieser Wert X wird als unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Legierung betrachtet. Die Änderung der elastischen Konstante c' kann durch Änderung der Zusammensetzung und der Temperatur erreicht werden. Die elastische Konstante c' hängt aber wesentlich stärker von der Zusammensetzung der Legierung als von der Temperatur ab [24]. Durch geringe Änderung der chemischen Zusammensetzung wird die elastische Konstante c' stark verschoben. Demzufolge muss auch nach geringer Änderung der Zusammensetzung die Temperatur entsprechend stark verändert werden, damit c' wieder den Wert X , bei dem die Umwandlung stattfindet, erreichen kann [25]. Der Bereich, in dem die A_f -Temperatur durch Änderung der chemischen Zusammensetzung eingestellt werden kann, reicht für Ni-Ti-Legierungen von ca. -100°C bis über $+100^\circ\text{C}$ [5].

Die chemische Zusammensetzung der zunächst homogenen NiTi-Phase kann für Legierungen mit leichtem Ni-Überschuss durch Wärmebehandlung im Temperaturbereich von ca. 300°C bis 600°C verändert werden. Grund ist die Bildung von Ni-reichen Ausscheidungsphasen [26-28]. Durch die Ausscheidungsbildung verringert sich in der NiTi-Phase der Ni-Gehalt, was zu einem Ansteigen der Umwandlungstemperaturen führt [29, 30]. Die Ausscheidungen, die sich durch die Wärmebehandlung bilden, wurden zunächst als $\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{14}$ [26-28] identifiziert. In späteren Untersuchungen wurden die Zusammensetzung der Ausscheidungen als Ni_4Ti_3 präzisiert [30, 31]. Ni-reiche Ausscheidungen im Material können durch Wärmebehandlung im Bereich um 600°C und darüber wieder rückgelöst werden. Das Rücklösen hat ein Absinken der Umwandlungstemperaturen zur Folge [32, 33]. Diese Änderung der Umwandlungstemperaturen durch Bildung und Rücklösung von Ni-reichen Ausscheidungen wird in der Literatur mit vergleichsweise langen Glühzeiten von 30min bis zu 100h dargestellt [31, 34]. Durch Wärmebehandlungen zur Ausscheidungsbildung für 100h bei 598K wurde beispielsweise eine Erhöhung der Umwandlungstemperaturen von Martensit zu Austenit um ca. 20K festgestellt [35]. Allerdings wurden in der Arbeit nicht die A_s - und die A_f -Temperaturen sondern eine mittlere Umwandlungstemperatur bestimmt, die nur bedingt Rückschlüsse auf A_s und A_f erlaubt.

2.1.3. Einfluss thermomechanischer Behandlungen auf Umwandlungstemperaturen und Umwandlungscharakteristik von NiTi

Die Umwandlung von Austenit zu Martensit kann ohne Änderung der Temperatur durch äußere mechanische Spannungen, wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, ausgelöst werden. Die Spannungen verursachen eine Erhöhung der Umwandlungstemperaturen [36].

Die Auswirkungen von inneren Spannungen sind in der Literatur scheinbar widersprüchlich dargestellt. Zum einen wurde gezeigt, dass eine erhöhte innere Defektdichte, z.B. erzeugt durch plastische Verformung, zu höheren Umwandlungstemperaturen führt [36]. Andere Untersuchungen [37] haben ergeben, dass zunächst die A_f - und die A_s -Temperatur durch Kaltwalzen von martensitischem NiTi für einen einzigen Umwandlungszyklus ansteigen, die Umwandlungstemperaturen insgesamt danach aber durch die eingebrachten Versetzungen abgesenkt werden. Das Absenken der Umwandlungstemperaturen von Martensit zu Austenit und Martensit zur R-Phase durch Kaltverformung ohne eine anfängliche Erhöhung von A_f und A_s wurde in [38] beschrieben. Durch lokale Unterschiede in der Versetzungsdichte ist es sogar möglich, sowohl die Umwandlung zu Martensit als auch zur R-Phase gleitend über einen größeren Temperaturbereich ablaufen zu lassen [39]: Bereiche mit höheren Defektdichten wandeln erst bei geringeren Temperaturen um als Bereiche mit geringeren Defektdichten. Kohärente Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen verursachen ebenfalls innere Spannungen, weshalb Ausscheidungsbildung zusätzlich zu den chemischen Aspekten, wie beschrieben in Abschnitt 2.1.2, die Umwandlungstemperaturen [20] bzw. die Umwandlungscharakteristik verändert [40-42].

Zum Erreichen der optimalen pseudoelastischen Eigenschaften und zur Formeinstellung ist mindestens eine Wärmebehandlung (Kurzzeitglühung) notwendig. Die Einflüsse der Ausscheidungsbildung und der Reduzierung der inneren Spannungen durch Erholung und Rekristallisationsprozesse sind bei einer zuvor kaltverformten Ni-reichen Ni-Ti-Legierung überlagert und schwer zu unterscheiden bzw. zu kontrollieren. Bei Ni-Ti-Legierungen finden Erholung, Rekristallisation sowie Bildung und Wachstum von Ausscheidungen bei Temperaturen zwischen 400°C und 600°C statt. Die notwendigen Temperaturen zum Aktivieren von Erholung und Rekristallisation wurden in [22] nach Kaltverformung einer Ni-Ti-Legierung mit 49,8at.% Ni bestimmt. Bei anschließender Wärmebehandlung wurde Erholung nach 1h bei 400°C und Rekristallisation nach 1h bei 500°C nachgewiesen. Der vergleichsweise geringe Ni-Gehalt in der verwendeten Legierung verhinderte die Bildung von Ausscheidungen während der Wärmebehandlung. Am Beispiel einer Legierung, die mit

einem Ni-Gehalt von 50,6at.% etwa dem der in dieser Arbeit verwendeten Legierung entspricht, wurde die Bildung von Ausscheidungen untersucht [22]. Es wurden fein verteilte Ausscheidungen nach 1h bei 400°C und gröbere Ausscheidungen nach 1h bei 500°C gefunden. Durch Wärmebehandlung bei 600°C für 1h wurden keine Ausscheidungen im Material erzeugt.

Eine Unterscheidungsmöglichkeit zwischen den Prozessen ergibt sich aus dem zeitlichen Ablauf von Erholung, Rekristallisation und der Bildung von Ausscheidungen. Die Geschwindigkeit von Erholung und Rekristallisation kann im Vergleich zur Geschwindigkeit der Bildung von Ausscheidungen höher sein, und bereits in wenigen Minuten ablaufen, wobei Erholung wiederum deutlich schneller als Rekristallisation ablaufen kann [43].

Die Auswirkungen von Kurzzeitglühungen auf die Umwandlungstemperaturen und die Umwandlungscharakteristik sind in der Literatur nicht im Detail beschrieben oder quantifiziert [44]. Im Allgemeinen werden Untersuchungen zur Ausscheidungsbildung an zuvor lösungsgeglühtem Material durchgeführt. Durch das Lösungsglühen oberhalb von 800°C findet die Reduzierung der inneren Defekte durch Erholung und Rekristallisation statt [34]. Eine Reduzierung der Dichte an inneren Defekten bei anschließendem Kurzzeitglühen unterhalb von 600°C kann bei lösungsgeglühtem Material nicht mehr erreicht werden. Da für die Herstellung von Implantaten oftmals dünne Drähte verwendet werden, ist ein Lösungsglühen nicht möglich, ohne die pseudoelastischen Eigenschaften zu beeinflussen, ggf. auch das Material stark zu oxidieren. Bei dünnen Drähten ist deshalb vor dem Kurzzeitglühen zur Formeinstellung noch eine hohe Dichte an inneren Defekten vorhanden, die durch die Glühung in erheblichem Maß reduziert werden können. Für die praktische Anwendung als Implantat ist der Einfluss von Kurzzeitglühungen auf die Umwandlungstemperaturen von kaltverformtem NiTi von erheblichem Interesse. Während der Kurzzeitglühung der Drähte kann es zu Erholung und Rekristallisation sowie zur Bildung von Ausscheidungen bzw. der Veränderung der Teilchendichte kommen. In der Literatur sind bisher keine Untersuchungen vorhanden, die den Einfluss von Kurzzeitglühungen auf die Eigenschaften von kaltverformtem NiTi detailliert beschreiben.

Neben den Umwandlungstemperaturen wird auch die Umwandlungscharakteristik durch innere Spannungen verändert. Das Auftreten der R-Phase kann entweder durch Spannungsfelder von kohärenten Ni₄Ti₃ Ausscheidungen oder durch Versetzungsnetzwerke [20, 38, 45] verursacht werden. Die Wärmebehandlung führt wiederum zu schwer vorhersagbaren Ergebnissen, da die Versetzungsdichte beim Glühen reduziert wird, während Größe und Teilchendichte der Ausscheidungen zunehmen kann. Unter bestimmten

Umständen kann es zum Auftreten von Umwandlungen kommen, bei denen mehr als zwei Umwandlungsstufen auftreten („multi-stage transformations“). Die Ursachen dafür sind eine inhomogene, bevorzugt an Korngrenzen stattfindende Ausscheidungsbildung in der NiTi Matrix [41, 42]. Die Umwandlung über die R-Phase findet anschließend nur in den Bereichen der Korngrenzen, an denen sich Ausscheidungen mit Spannungsfeldern gebildet haben, statt. In den ausscheidungsfreien Körnern tritt die Austenit zu Martensit Umwandlung ohne R-Phase auf.

2.1.4. Charakterisierung von NiTi durch „Bend and Free Recovery“

Die Phasenumwandlung im NiTi führt zur Änderung einer Vielzahl von mechanischen und physikalischen Eigenschaften, aufgrund derer die Umwandlungstemperaturen bzw. die Umwandlungscharakteristik bestimmt werden können. Einen Überblick über die sich ändernden physikalischen Eigenschaften ist in [5] zusammengestellt.

Es haben sich 3 Messverfahren etabliert:

- Die Differenzkalorimetrie (DSC) [46, 47], bei der die latente Wärme der Phasenumwandlung gemessen wird.
- Die Messung der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit während der Phasenumwandlung [48].
- Der Bend and Free Recovery (BFR) Test [49], bei dem in Abhängigkeit von der Temperatur die Rückverformung von NiTi bestimmt wird.

Vergleichende Untersuchungen haben gezeigt, dass zwischen den einzelnen Messverfahren erhebliche Unterschiede der gemessenen Umwandlungstemperaturen bestehen können [50]. Für die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen sollte deshalb immer ein Verfahren gewählt werden, welches die Bedingungen bei der vorgesehenen Anwendung des Werkstoffs möglichst ähnlich nachstellt [5]. Eine mögliche Ursache für die Abweichungen der Messwerte sind z.B. äußere Spannungen während des Einsatzes bzw. während der Messung, wodurch, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, erhebliche Auswirkungen auf die Umwandlungstemperaturen entstehen können. Da die Untersuchungen an Ni-Ti-Legierungen für die medizinische Anwendung durchgeführt werden sollen und die Verformung des Materials eine wesentliche Rolle für die Funktion der Implantate während und nach der Operation spielt, ist in der vorliegenden Arbeit die Bestimmung der A_f -Temperatur nach dem Verfahren des BFR

Test im Vergleich zu DSC und Messung der elektrischen Leitfähigkeit den Anwendungsbedingungen am nächsten.

Beim BFR Test nach ASTM F2082-03 [49] zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen von Ni-Ti-Legierungen mit Pseudoelastizität bei Raumtemperatur muss das Material in einem Flüssigkeitsbad (z.B. Ethanol) bis auf -55°C abgekühlt werden. Dadurch wird die Struktur in den martensitischen Zustand umgewandelt. Im martensitischen Zustand wird das Material anschließend verformt, bis eine definierte Dehnung der Randfaser von 2% bis 2,5% erreicht ist. Während des Aufheizens des Flüssigkeitsbades mit maximal 4K/min wird die Rückverformung des NiTi-Drahtes durch mechanisches Antasten oder optische Auswertung mittels einer Kamera verfolgt und aufgezeichnet. Aus den Rückverformungskurven in Abhängigkeit von der Temperatur, wie in Abbildung 2 dargestellt, können sowohl die Umwandlungstemperaturen als auch die Umwandlungscharakteristik ermittelt werden. Die Umwandlung vollzieht sich über einen Temperaturbereich, der mehrere 10K umfassen kann. Die Martensit zu Austenit Umwandlung ist erkennbar an einer S-förmigen Rückverformungskurve (Abbildung 2a), während das auftreten der R-Phase eine Rückverformungskurve mit weiteren linearen Abschnitten oder eine doppelt S-förmige Kurve verursacht (Abbildung 2b).

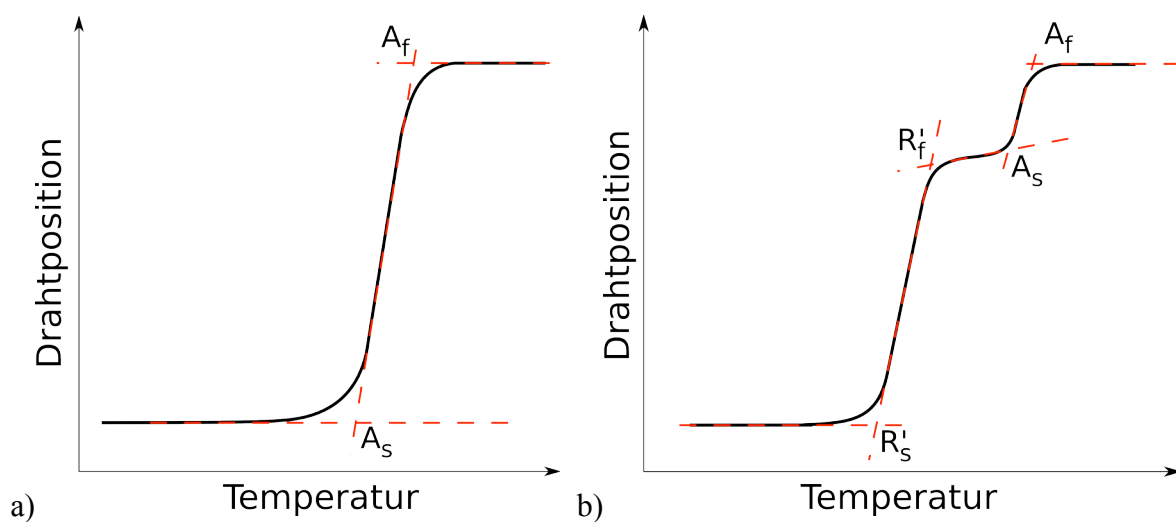


Abbildung 2: Schematische Darstellung der durch das BFR Verfahren bestimmten Rückverformungskurven für verschiedene Umwandlungscharakteristiken, a) Umwandlungscharakteristik Martensit zu Austenit, b) Umwandlungscharakteristik Martensit zu R-Phase zu Austenit

Die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen erfolgt über den Schnittpunkt von Tangenten an lineare Bereiche, wie in [49] definiert und in Abbildung 2 illustriert.

Die bisher in der Literatur beschriebenen Geräte zur Durchführung des BFR Tests können für die in der vorliegenden Arbeit geplanten Messungen nicht angewendet werden. Entweder haben diese eine eingeschränkte Auflösung bezüglich der Bestimmung der Drahtposition [35] und/oder sie lassen keine exakte Steuerung der Untersuchungstemperatur und der Aufheizgeschwindigkeit zu [51]. Die Abkühlung des Ethanolbades wird üblicherweise durch flüssigen Stickstoff erreicht. Wenn das Aufheizen des Ethanols unkontrolliert, z.B. durch eine Heizplatte, durchgeführt wird, ist nicht sichergestellt, dass sich die Temperatur der Probe an die des Ethanolbades angleichen kann. Die in der amerikanischen ATSM Norm [49] vorgeschlagenen Versuchsaufbauten haben zudem den Nachteil, dass die zu untersuchende Probe mechanisch angetastet werden muss, um den Grad ihrer Rückverformung zu messen. Dadurch ist mit einer Verfälschung der Messwerte, besonders von dünnen Drähten wie sie für medizinische Implantate verwendet werden, zu rechnen [51], da eine zusätzliche Kraft der Rückverformung der dünnen Drähte entgegen wirkt. Optimal wäre ein BFR Test mit einer Kombination aus genauer Temperatursteuerung inkl. Kühlmöglichkeit, um konstante und niedrige Aufheizgeschwindigkeiten zu erreichen. Durch eine berührungsfreie Messung der Rückverformung der Probe könnte eine Beeinflussung der Ergebnisse vermieden werden.

2.2. Aspekte zur Biokompatibilität von NiTi

Ni-Ti-Legierungen werden Heute als Werkstoff für eine Vielzahl von medizinischen Implantaten und chirurgischen Werkzeugen, z.B. für selbst expandierende Stents, Okkluder, Vena Cava Filter oder Führungsdrähte verwendet. Die speziellen Eigenschaften Formgedächtnis bzw. Pseudoelastizität haben die Entwicklung solcher Implantate für minimal-invasive Operationstechniken erst ermöglicht [52-54]. Sowohl die Risiken als auch die Rehabilitationszeiten für die Patienten konnten durch die Verwendung von Implantaten aus NiTi erheblich gesenkt werden [55, 56]. Es gibt bis heute keinen anderen Werkstoff, durch den NiTi in diesen Anwendungen ersetzt werden könnten.

Grundlage für die weithin akzeptierte biologische Verträglichkeit und damit für die Verwendung von Ni-Ti-Legierungen als Implantatmaterial sind Untersuchungen, die in den 1970iger Jahren zunächst zu dentalen Prothesen [57, 58] und wenige Jahre später zur Biokompatibilität [59-61] und zur Blutkompatibilität [62] durchgeführt wurden. Die Studien

zeigen, dass das Material sowohl bio- als auch blutkompatibel ist. NiTi wurde als aussichtsreiches Implantatmaterial eingestuft.

Aufgrund des hohen Gehaltes an Ni (ca. 50 at.%) und der damit verbundenen Möglichkeit der Ni-Freisetzung wird aber bis heute kontrovers über den Einsatz von NiTi als Implantatmaterial diskutiert. Aktuellere Studien scheinen die Biokompatibilität des Materials zu belegen [62-67] und stufen sie als ähnlich wie bei anderen metallischen Legierungen für den medizinischen Einsatz wie z.B. Co-Cr-Mo ein [68]. Zum Teil wird sogar von einer „ausgezeichneten“ Biokompatibilität berichtet und NiTi auf eine Stufe mit 316L Edelstahl gestellt [69-71]. Dem gegenüber stehen Studien, in denen massive Korrosion an Implantaten aus NiTi nach *in-vivo* Anwendung [72, 73] oder in Korrosionsversuchen festgestellt wurde.

Untersuchungen zur Ni-Abgabe aus NiTi ergaben ebenso unterschiedliche Ergebnisse von „sehr gering“ bis „stark erhöht“. Bemerkenswert ist, dass die Ni-Abgabe nach wenigen Tagen gegen nicht mehr nachweisbar tendiert [70], nach ca. 25 Wochen aber wieder um ein Vielfaches ansteigt [74]. Die Ursachen für dieses Verhalten sind bisher nicht geklärt. Einigkeit besteht aber in dem Punkt, dass die Vorbehandlung des Materials über Qualität bzw. Beschaffenheit der Materialoberfläche einen wesentlichen Einfluss auf die Ni-Abgabe und die Korrosionsbeständigkeit und damit auch auf die Biokompatibilität des Materials hat.

Ähnlich wie bei reinem Ti oder Implantatlegierungen auf Ti-Basis spielt die Oxidschicht auf der Oberfläche eine wichtige Rolle für das Verhalten des Materials im menschlichen Körper. Wenn die Oxidschicht stabil und dicht ist, wirkt sie als Barriere und kann den direkten Kontakt von Körperflüssigkeit und Körpergewebe zur Ni-haltigen Legierung verhindern [75]. Dadurch wird die Ni-Abgabe aus der Legierung stark vermindert oder unterbunden.

NiTi bildet bereits bei Raumtemperatur eine Oxidschicht aus. Durch Glühen kann die Dicke der Schicht gesteigert werden und es bildet sich ähnlich wie bei reinem Ti [76] eine Oxidschicht, die aus Titanoxid in der Modifikation Anatas oder Rutil besteht [77].

Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass die Biokompatibilität von NiTi mit einer durch glühen erzeugten Oxidschicht deutlich besser ist, als die von mechanisch polierten NiTi Oberflächen mit Oxidschicht, die sich bei Raumtemperatur gebildet hatte. So wurde in [78] beschrieben, dass die Bildung der Oxidschicht auf NiTi bei Raumtemperatur nur langsam abläuft. Die Beschleunigung des Wachstums der Oxidschicht durch Glühen an Luft wurde als Möglichkeit beschrieben, die Biokompatibilität zu verbessern. In [79] wurde gezeigt, dass die Thrombogenität von polierten NiTi Oberflächen mit Oxidschicht, die bei Raumtemperatur erzeugt wurde, deutlich höher ist als die von NiTi mit einer Oxidschicht erzeugt durch Wärmebehandlung. In [79] wird weiterhin beschrieben, dass die Wärmebehandlung zu einem

Absinken des Ni-Gehaltes an der Oberfläche führt, wodurch die Thrombogenität abnimmt. Bezüglich des Anwachsens von Endothelzellen auf Oxidschichten, die bei Raumtemperatur bzw. durch Wärmebehandlung erzeugt wurden, wurde in [80] ein vergleichbares Verhalten beschrieben. Die Endothelzellen wuchsen auf polierten und anschließend wärmebehandelten NiTi Oberflächen besser an als auf polierten NiTi Oberflächen ohne weitere Wärmebehandlung. Beim Vergleich von chemisch geätztem NiTi und geglühtem NiTi wurde allerdings keine Unterschiede bezüglich der Biokompatibilität bei *in-vivo* und *in-vitro* Untersuchungen festgestellt [81].

Auch nach der Erzeugung vergleichsweise dicker Oxidschichten durch Wärmebehandlung des Materials kann Ni freigesetzt werden. Die Menge des abgegebenen Ni wurde in Zusammenhang mit der Menge an Ni in der Oxidschicht gestellt [82]. Der Ni-Gehalt der Oxidschicht kann durch Änderung der Wärmebehandlung oder durch andere Nachbehandlungsschritte wie z.B. Kochen in Wasser [83] in einem gewissen Konzentrationsbereich (von ca. 2at.% bis 20at.%) beeinflusst bzw. eingestellt werden.

2.2.1. Zusammensetzung der Oxidschicht auf NiTi nach Wärmebehandlung

Untersuchungen der Zusammensetzung der durch Wärmebehandlung erzeugten Oxidschichten auf NiTi haben gezeigt, dass in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck deutliche Unterschiede im Ni-Gehalt an der Oberfläche der Oxidschicht auftreten. Anhand verschiedener Versuchsergebnissen kann, wie in Abbildung 3 schematisch gezeigt, ein allgemeines Prinzip des Aufbaus der Oxidschichten bezüglich der Konzentrationsverteilungen in der Schicht angegeben werden. Die Ni-Konzentration, die an der Oberfläche der Oxidschicht von 2at.% [84, 85], 5at.% [77, 86] bzw. 10at.% [87] und bis über 20at.% [77, 84, 86] betragen kann, sinkt nach innen hin rasch ab [87-90]. In einigen Untersuchungen wurde kein Ni mehr im Inneren der Oxidschicht detektiert [77, 84]. Unterhalb der Oxidschicht, deren Grenze zum NiTi durch das Absinken der Sauerstoffkonzentration auf die Hälfte der Konzentration an der Oberfläche der Schicht charakterisiert wird, steigt die Ni-Konzentration an und überschreitet die der Ausgangslegierung [77, 84, 88, 91, 92]. Mit zunehmender Tiefe gleichen sich die Ni- und die Ti-Konzentration dann an die der Ausgangslegierung an, während Sauerstoff nicht mehr detektiert wird.

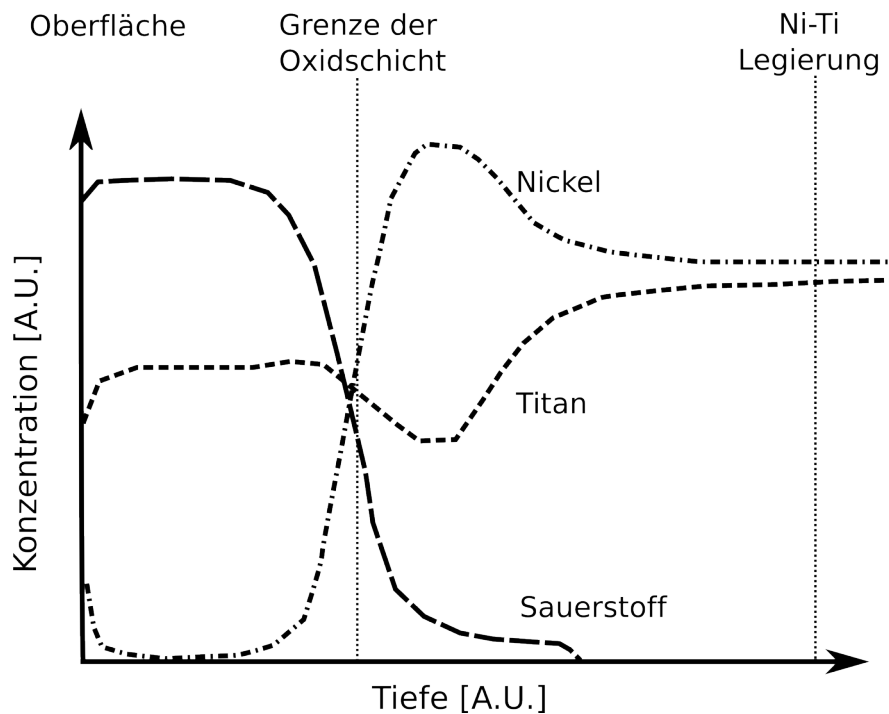


Abbildung 3: Schematische Darstellung des prinzipiellen Aufbaus und der Konzentrationsverteilung von Oxidschichten auf NiTi nach Wärmebehandlung

Eine Ursache für die Ausbildung dieser charakteristischen Konzentrationsprofile liegt in der bevorzugten Oxidation von Ti im Vergleich zu Ni. Während die Ti-reiche Oxidschicht wächst, bleibt Ni in der Legierung zurück und reichert sich unterhalb der Oxidschicht an. Es bildet sich eine Oxidschicht, die hauptsächlich aus Titanoxid (TiO_2) besteht [80, 93] und für Glühtemperaturen über 500°C in der Modifikation Rutil [77] vorliegt. Die Ursachen für das Absinken der Ni-Konzentration innerhalb der Oxidschicht im Vergleich zur Oberfläche der Oxidschicht sind bisher nicht geklärt.

2.2.2. Einfluss der Wärmebehandlungstemperatur auf die Zusammensetzung der Oxidschicht

Die Ni-Konzentration an der Oberfläche und im Inneren der Oxidschicht sowie die Beschaffenheit der Oxidschicht sind abhängig von der Temperatur der Wärmebehandlung. Aus verschiedenen Untersuchungen nach Wärmebehandlungen bei Temperaturen im Bereich von 300°C bis 800°C [77, 86, 87, 91, 92, 94] kann zusammengefasst werden, dass sich nach dem Glühen im Bereich von 300°C bis 450°C eine vergleichsweise hohe Ni-Konzentration von teilweise über 20at.% an der Oberfläche der Oxidschicht ausbildet. Für Wärmebe-

handlungstemperaturen zwischen 500°C und 700°C stellt sich die Ni-Konzentration an der Oberfläche zwischen ca. 2at.% und 10at.% ein. So werden in der Literatur 500°C [77] bzw. 600°C [80] als optimale Temperaturen zur Wärmebehandlung von NiTi für den medizinischen Einsatz eingestuft. Zusätzlich zum vergleichsweise geringen Ni-Gehalt an der Oberfläche wird die Bildung einer gleichmäßigen und glatten Oxidschicht bei 500°C [95] beschrieben, was ebenfalls als positiv für den medizinischen Einsatz des Materials eingestuft wird.

Zu beachten ist aber, dass mit steigender Wärmebehandlungsdauer auch die Dicke der Oxidschichten zunimmt. Wärmebehandlungen bei hohen Temperaturen und langen Zeitperioden können Oxidschichten erzeugen, die aufgrund ihrer Dicke innere Spannungen aufweisen und dadurch zur Bildung von Rissen neigen [87, 92]. Zusätzlich wird durch eine lange Wärmebehandlung die Ni-Konzentration unterhalb der Oxidschicht erhöht [91, 92].

2.2.3. Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks während der Wärmebehandlung auf die Oxidschicht

Neben der Temperatur ist der Sauerstoffpartialdruck während der Wärmebehandlung eine weitere Möglichkeit, die Zusammensetzung der Oxidschichten zu verändern. Die Bildungsenthalpien von TiO_2 und NiO liegen bei Atmosphärendruck und 298K bei etwa -882kJ/mol [96, 97] bzw. -212kJ/mol [97]. Aufgrund der negativeren Bildungsenthalpie von TiO_2 im Vergleich zu NiO wird während der Wärmebehandlung bei Umgebungsdruck bevorzugt Ti oxidiert. Durch Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks während der Wärmebehandlung wird die Bildungsenthalpie für TiO_2 und NiO verschoben, so dass die Triebkraft zur Bildung beider Oxide abnimmt. Aus dem Ellingham Diagramm lässt sich entnehmen, dass durch Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks die Bildungsenthalpie für NiO eher positiv wird als für TiO_2 . Außerdem wird bei Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks die Triebkraft zur Bildung von NiO anteilig stärker verringert als die von TiO_2 . Dieser Zusammenhang wurde in [84] sowie später in [85] aufgegriffen. Durch die Verringerung der Sauerstoffpartialdrucks konnte die Ni-Konzentration in der Oberfläche der Oxidschicht bei Wärmebehandlung bei 400°C für 2,5h auf weniger als 3at.% [85] gesenkt werden. Bei Wärmebehandlung an Luft wurden für diese Wärmebehandlungsbedingungen Ni-Gehalte bis zu 20at.% in der Oberfläche der Oxidschicht festgestellt. Durch eine weitere aufwendige Optimierung des Verfahrens konnte der Sauerstoffpartialdruck so weit abgesenkt werden, dass die Bildungsenthalpie für

NiO positiv wird und Oxidschichten ohne nachweisbaren Ni-Gehalt erzeugt werden konnten [98, 99]. Da unter diesen Bedingungen Ni nicht mehr oxidiert werden kann, kommt es zur beschleunigten Anreicherung an Ni unterhalb der Oxidschicht. Die Anreicherung kann bis zu einer praktischen reinen Ni-Schicht zwischen Oxidschicht und Ni-Ti-Legierung führen.

Die Auswirkungen von Wärmebehandlung bei reduziertem Sauerstoffpartialdruck auf die Dicke der Oxidschicht in Abhängigkeit von der Glühdauer können im Vergleich der Arbeiten [92] und [100] abgeleitet werden. In den Arbeiten wurde NiTi für 300min bei 600°C an Luft [92] bzw. bei einem Sauerstoffpartialdruck von weniger als $1 \cdot 10^{-25}$ Pa [100] geglüht. In beiden Fällen wurde anschließend mittels REM-Untersuchungen am Querschliff der Proben eine Oxidschichtdicke von ca. 1µm bestimmt. Das zeigt, dass die Reduzierung des Sauerstoffpartialdrucks im Temperaturbereich um 600°C keine nachweisbare Verringerung der Oxidationsgeschwindigkeit zur Folge hat.

2.2.4. Einfluss der Oxidschichtdicke auf die Biokompatibilität und Bestimmung der Dicke der Oxidschicht auf NiTi

Der Zusammenhang zwischen Dicke der Oxidschicht und Biokompatibilität bzw. der Ni-Abgabe wird in der Literatur ebenfalls kontrovers diskutiert. Die passivierende Wirkung von bei Raumtemperatur gebildeten [78] und elektrochemisch erzeugten Oxidschichten [90] wird als geringer beschrieben als die von durch Wärmebehandlung erzeugten Oxidschichten. Die Wärmebehandlung von NiTi bei 900°C für 10min bei ca. $3 \cdot 10^{-2}$ Torr [78] führt zu einer Oxidschicht, die in Polarisationsversuchen ein doppelt so hohes Durchbruchspotential aufweist wie NiTi und reines Titan mit natürlicher Oxidschicht.

Auf der Anderen Seite wurde gezeigt, dass die „Gleichmäßigkeit“ der Oxidschicht eine wesentlich größere Rolle für die Korrosionsbeständigkeit des Materials spielt als die Dicke der Oxidschicht [101]. In den Untersuchungen wurde kein direkter Zusammenhang zwischen der Dicke der Oxidschicht und dem Aufwachsen von Zellen gefunden [102]. Im Gegensatz dazu finden sich Untersuchungen, bei denen für dickere Oxidschichten höhere Ni-Gehalte in der Schicht, verbunden mit einer höherer Ni-Abgabe, festgestellt wurden [89].

Ein wichtiger Aspekt zur Klärung dieser zunächst widersprüchlichen Ergebnisse liegt neben der Vorgeschichte des Materials in der Bestimmung der Dicke der untersuchten Oxidschichten. Um die Auswirkungen der Oxidschichtdicken auf die Materialeigenschaften zu verstehen, ist eine verlässliche Bestimmung der absoluten Oxidschichtendicken notwendig.

In den meisten Fällen werden aber nur Vergleiche zwischen „dickeren“ und „dünneren“ Schichten angestellt, ohne dass absolute Werte bekannt sind. Diese Ergebnisse sind praktisch nicht mit denen anderer Untersuchungen vergleichbar. Für die Fälle, in denen absolute Werte für die Dicke der Oxidschichten angegeben werden, weichen diese für unterschiedliche Untersuchungen teilweise um mehrere Vielfache von einander ab, obwohl ähnliche Versuchsparameter angewendet wurden.

Die Bestimmung der Oxidschichtdicken wird in den meisten Fällen mit Röntgen-Photonenspektroskopie (XPS) oder Auger-Elektronenspektroskopie (AES) in Kombination mit schrittweisem Absputtern der Oberfläche durchgeführt. Die Abtragsrate der Oxidschicht durch Sputtern, die zur Bestimmung des absoluten Dicken notwendig ist, ist nicht genau bekannt und wird als ähnlich zu den Abtragsraten von SiO_2 [103] oder Ta_2O_5 [104] angenähert. Diese sind aber zwangsläufig anders als die der erzeugten Oxidschichten. Deshalb werden die Konzentrationsprofile der Oxidschichten in den meisten Untersuchungen lediglich in Abhängigkeit von der Sputterzeit oder von den Sputterzyklen angegeben. Wenn die Oberflächenkonzentration von Sauerstoff um den Faktor 2 abgefallen ist, wird davon ausgegangen, dass die Grenze zwischen Oxidschicht und Metall erreicht ist [93, 104]. Der Abstand von dieser Position bis zur Oberfläche wird als Dicke der Oxidschicht angegeben. Die Bestimmung durch andere Verfahren wie z.B. TEM [105] ist ebenfalls problematisch, da meist nicht nachvollzogen werden kann, ob durch die Präparation (z.B. Ionenstrahldünnen) ein Abtrag der Oxidschicht oder bevorzugt ein Abtrag des NiTi stattgefunden hat.

2.3. Einfluss von Verformung auf Korrosion, Ni-Freisetzung und Biokompatibilität von NiTi

Trotz der bisher beschriebenen Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von NiTi durch Wärmehandlungen wurde in verschiedenen Arbeiten lokale Korrosion des Materials beschrieben [106, 107]. Ansätze zur Klärung der Ursachen gibt es erst seit kurzer Zeit. Einschlüsse im Material und an der Materialoberfläche werden als Ursache vermutet. Die Ausbildung einer dichten Oxidschicht wird im Bereich der Einschlüsse verhindert [108]. Ein weitere vermutete Ursache liegt in eventuell auftretenden Rissen in der Oxidschicht und dem damit verbundenen Verlust der passivierenden Eigenschaften [77, 88].

Wie in Abschnitt 2.2 dargestellt, existieren erhebliche Widersprüche bezüglich der Passivierung von NiTi durch Bildung von Oxidschichten auf der Oberfläche. Ebenso

widersprüchlich sind die Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit und der Biokompatibilität von NiTi mit Formgedächtnis bzw. Pseudoelastizität. Bei der Suche nach den Ursachen dafür ist die Vorgeschichte des Materials, insbesondere vorangegangene Verformung bzw. dynamische Belastung während der Anwendung mit in die Untersuchungen einzubeziehen. Dies ist für pseudoelastisches NiTi besonders wichtig, da hier außergewöhnlich hohe reversible Verformungen des Materials erreichbar sind und in der Praxis genutzt werden. Generell muss zunächst davon ausgegangen werden, dass eine Oxidschicht keramischer Natur nicht in der Lage sein dürfte, den hohen Verformungen des Grundmaterials zu folgen, ohne dass sich Risse oder Abplatzungen in der Oxidschicht bilden.

2.3.1. Korrosion von verformtem NiTi

Bezüglich der Korrosion von NiTi unter mechanischer Belastung sind nur wenige und zum Teil ebenfalls widersprüchliche Untersuchungen in der Literatur vorhanden. Ende der 1980iger Jahre wurde gezeigt, dass durch Wärmebehandlung erzeugte Oxidschichten im Gegensatz zu Schutzschichten aus TiN [78, 109] oder DLC („diamond-like carbon“) [109] mechanischer Verformung standhalten können, ohne vom Grundmaterial abzuplatzen [78]. Dieses Ergebnis wurde mittels optischer Untersuchung der Proben erzielt und ist zunächst überraschend. Die mechanische Verformung von NiTi-Blechen mit Oxidschichten führte in [78] nicht zu einer Verringerung des Durchbruchpotentials des Materials. Das untersuchte Blech besaß im verformten Zustand ein ähnlich hohes Durchbruchpotential wie im unverformten und im rückverformten Zustand. Die Verformung des Materials erfolgte durch Biegen, wurde in den Untersuchungen aber nicht genau quantifiziert. Im Gegensatz dazu wurde in [110] beschrieben, dass das Durchbruchpotential von NiTi-Draht nach mechanischer Verformung unter die Ausgangswerte im unverformten Zustand absinkt und die Werte von medizinisch zugelassenem Edelstahl unterschreitet. Bei dem untersuchten NiTi-Draht handelte es sich um kommerziell erhältliches Material. Es ist deshalb nicht genau bekannt, ob und mit welchen Parametern eine Glühung, etwa zum Einstellen der A_f -Temperatur oder zum Geradeglühen des Drahtes durchgeführt wurde, was dann mit Bildung einer Oxidschicht einherginge. Andere Untersuchungen haben bestätigt, dass die Korrosionsbeständigkeit von NiTi durch mechanische Verformung gesenkt wird [91]. Nach dem Aufbringen einer Dehnung von ca. 3% durch Biegung ergab sich für wärmebehandelte NiTi-Drähte eine deutliche Verringerung des Durchbruchpotentials. Für elektropoliertes Material ohne anschließende Wärmebehandlung war die Verringerung des Durchbruchs-

potentials nach Dehnung der Drähte dagegen wesentlich geringer [91]. Da die Oxidschichten auf dem Material nach elektrochemischem Polieren mit ca. 10nm deutlich dünner sind als nach Wärmebehandlung mit 100nm und mehr, weist dies auf einen Zusammenhang der Oxidschichtdicke und ihrem Vermögen hin, der Belastung durch mechanische Verformung des Grundmaterials zu widerstehen [91]. Bemerkenswert ist, dass ab Oxidschichtdicken von 100nm ein starker Einbruch des Durchbruchpotentials nach Verformung (Biegung) von NiTi-Proben um 3% auftritt. Das Ergebnis aus [101], dass die Dicke der Oxidschichten weniger wichtig ist als deren Gleichmäßigkeit, scheint somit nur für nicht verformtes NiTi zuzutreffen. Das Problem des möglichen Versagens von Oxidschichten wird noch verschärft durch die als „niedrig“ eingestufte Selbstheilungstendenz von NiTi [107, 111]. Gefunden wurde diese an wärmebehandelten NiTi-Proben, deren Oberfläche durch gezieltes Einbringen von Kratzern beschädigt wurde. Durch Anreicherung von Ni unterhalb der Oxidschicht, wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, wird die Selbstheilung maßgeblich behindert. Gleichzeitig erhöhen sich die Ni-Abgabe und die Gefahr allergischer Reaktionen, da im Bereich von Defekten in der Oxidschicht Körperflüssigkeit und Gewebe in Kontakt mit der Ni-reichen Schicht kommen kann. Wenn Schäden in der Oxidschicht vorhanden sind und durch Wärmebehandlung eine Anreicherung von Ni unter der Oxidschicht stattgefunden hat, ist mit einer höheren Ni-Abgabe als aus NiTi mit polierter Oberfläche ohne anschließende Wärmebehandlung zu rechnen.

2.3.2. Einfluss von Verformung auf die Ni-Abgabe aus NiTi

Die Folgen von zyklischer mechanischer Verformung auf die Ni-Freisetzung aus NiTi wurden jüngst in zwei Untersuchungen an pseudoelastischen Drähten für die Behandlung von Fehlstellungen der Zähne untersucht [112, 113]. Es wurde eine Zunahme der Ni-Freisetzung um das Zehn- bis Dreißigfache durch zyklische mechanische Verformung festgestellt [112]. Die Untersuchung [113] belegte ebenfalls die Zunahme der Ni-Freisetzung durch zyklische mechanische Verformung. Zusätzlich wurde gezeigt, dass eine Nitrierung der NiTi Oberfläche nicht zu einer Verminderung der Ni-Freisetzung unter zyklischer Verformung führt.

Die Auswirkungen auf Überleben bzw. Absterben von Zellen, die auf NiTi-Proben aufgewachsen sind, welche zyklischer mechanischer Verformung unterzogen werden, wird derzeit in einer anderen Arbeit untersucht [114]. Erste Ergebnisse haben aber überraschenderweise gezeigt, dass die Zellen auf zyklisch gedehnten Proben vergleichbar vital sind wie auf

einer unbelasteten Vergleichsprobe. Die Zellen weisen eine ähnliche hohe Vitalität auf, obwohl die Ni-Freisetzung aus den Proben in das Zellmedium durch die zyklische Verformung nachweislich erhöht wurde. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass die Proben lediglich elektropolierte Oberfläche besaßen und damit eine sehr dünne Oxidschicht ohne Ni-reiche Zwischenschicht im Vergleich zu wärmebehandeltem NiTi.

Untersuchungen zur Ni-Abgabe nach einmaliger Verformung und Entlastung von NiTi-Drähten oder anderen Probenformen sind im Gegensatz zu zyklischen Tests bisher in der Literatur nicht beschrieben. Die Einmalige starke Verformung ist aber durchaus von hohem Interesse, da bei der Applizierung von NiTi Implantaten durch Katheter eine einmalige starke Verformung des Implantates notwendig ist. Nach dem Implantieren in Gefäße oder das Herz kann in einigen Fällen davon ausgegangen werden, dass während des Einsatzes der Implantate keine pseudoelastische Verformung mehr stattfindet.

2.4. Zielstellung der Arbeit

Wie im aktuellen Kapitel beschrieben, bestehen bezüglich der Anwendung von NiTi als Implantatmaterial zahlreiche offene Fragen, die sowohl die strukturellen als auch die funktionellen Eigenschaften des Materials betreffen. Konkrete Beispiele sind:

- Einfluss von Wärmebehandlungen kurzer Dauer auf die A_f -Temperatur
- Einfluss von Wärmebehandlung kurzer Dauer auf die Charakteristik der Martensit zu Austenit Umwandlung
- Messung von A_f -Temperatur und Umwandlungscharakteristik an dünnen Drähten
- Bestimmung der absoluten Dicken der Oxidschichten
- Entstehung des Ni-freien Bereiches innerhalb der Oxidschichten
- Identifizierbarkeit von Schäden in der Oxidschicht
- Schädigungsmechanismen der Oxidschichten bei pseudoelastischer Verformung
- Einfluss der Oxidschichtdicke und auf die Schädigung bei pseudoelastischer Verformung
- Auswirkung einmaliger mechanischer Verformung auf die Ni-Abgabe
- Auswirkungen von Schäden in der Oxidschicht auf die Biokompatibilität

In der vorliegenden Arbeit werden die Auswirkungen von Wärmebehandlungen kurzer Dauer bei verschiedenen Temperaturen auf die A_f -Temperatur und die Umwandlungscharakteristik,

die Bestimmung der Dicke der Oxidschichten, sowie das Verhalten der Oxidschichten und die Schädigung bei pseudoelastischer Verformung des Materials untersucht. Dazu müssen zunächst die methodischen Voraussetzungen durch Optimierung bekannter und Anwendung neuer Messverfahren in Verbindung mit NiTi geschaffen werden.

Für die Bestimmung der A_T -Temperatur und der Umwandlungscharakteristik soll ein Bend and Free Recovery (BFR) Testgerät entwickelt werden, mit dem sowohl die Kühlung als auch das Aufheizen der Proben exakt gesteuert werden kann. Die Auswertung der Rückverformung der Proben soll auf optischem Wege erfolgen, um auch dünne Drähte mit geringer Kraft bei der Rückverformung genau untersuchen zu können.

Die absoluten Dicken der Oxidschichten auf NiTi sollen durch Rutherford-Weitwinkelstreuung bestimmt werden. Im Zusammenhang mit der Dickenbestimmung der Oxidschicht auf NiTi sind bisher keine Rutherford-Weitwinkelstreuungsexperimente in der Literatur präsentiert. Vorteil des Verfahrens ist, dass das Tiefenprofil der Elementverteilung ohne Absputtern der Probenoberfläche bestimmt werden kann. Die Bestimmung der Dicke der Oxidschicht muss deshalb nicht in Abhängigkeit von einer Sputterrate durchgeführt werden.

Das Verhalten der Oxidschichten bei mechanischer Verformung soll *in-situ* durch Dehnversuche im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht werden. Da in der Literatur bisher keine detaillierten Untersuchungen zu den möglichen Defekten der Oxidschicht auf NiTi vorliegen, muss vor Beginn der Untersuchungen die Identifizierbarkeit möglicher Defekte mittels REM optimiert werden. Aus den Untersuchungen sollen Mechanismen der Schädigung im Zusammenhang mit einer möglichen Abhängigkeit von der Dicke der Oxidschicht abgeleitet werden. Die Identifizierung und Analyse von Mechanismen der Schädigung soll zur Klärung der Ursachen der in der Literatur kontrovers diskutierten biokompatiblen Eigenschaften von NiTi beitragen. Auf Basis der Untersuchungen sollen Möglichkeiten aufgezeigt werden, wie die strukturellen und funktionellen Eigenschaften von NiTi für den medizinischen Einsatz durch eine einzige Wärmebehandlung optimiert werden können.

3. Methoden und Experimenteller Teil

3.1. NiTi-Draht und NiTi-Blech als Untersuchungsmaterial

NiTi wird in verschiedenen Ausgangsformen zur Herstellung medizinischer Implantate und Komponenten für medizinische Anwendungen verwendet. Häufige Ausgangsform für Implantate ist NiTi-Draht. Der Durchmesser der in der Praxis eingesetzten Drähte liegt im Bereich von unter 100µm bis einige mm. In der vorliegenden Arbeit wurden die mechanischen Untersuchungen sowie die Messung der A_f -Temperatur und der Umwandlungsscharakteristik an NiTi-Draht mit einem Durchmesser von ca. 120µm durchgeführt. Mit diesen und ähnlichen Durchmessern wird NiTi-Draht zur Herstellung von Gefäßstützen („Stents“) oder zur Herstellung von Verschlussimplantaten („Okkludern“) verwendet. Für die Untersuchungen wurde kommerziell erhältliches Material der Firma Euroflex entsprechend der Spezifikation SE508 mit einem Ni-Gehalt von 50,8at.% verwendet. Der Draht war nach dem Drahtziehprozess beim Hersteller dem Geradeglühen zum Ausrichten des Drahtes („continuous strand annealing“), das üblicherweise bei 450°C bis 550°C [44] durchgeführt wird, unterzogen worden. Nach Spezifikation ist das Material bei Raumtemperatur pseudoelastisch und besitzt eine A_f -Temperatur im Bereich zwischen 5°C und 18°C. Die Oberfläche des Materials war vom Hersteller nach dem Geradeglühen noch einmal mechanisch bearbeitet worden, so dass die durch das Geradeglühen entstandene Oxidschicht wieder entfernt worden war und die Oberfläche des Drahtes metallisch silbern glänzte.

Da Drähte mit einem Durchmesser deutlich unterhalb von einem mm nicht für die Bestimmung der Oxidschichtdicke geeignet sind, wurden die Rutherford-Weitwinkelstreuungsexperimente an NiTi-Blechen durchgeführt. Die Bleche wurden für die Untersuchungen zur Charakterisierung der Oxidschichten parallel mit den Drähten geglüht und präpariert, um gleiche Bedingungen zu gewährleisten. Die NiTi-Bleche wurden aus NiTi Stangen durch Walzen im Haus hergestellt. Die NiTi Stangen waren kommerziell erhältliches Material der Firma Memory-Metalle. Es wurden Stangen mit einem Ni-Gehalt von ca. 50,5 at.% ausgewählt. Dadurch war das Material bei Raumtemperatur martensitisch, was die anschließende Verformung durch Walzen erleichterte bzw. erst ermöglichte. Der Ausgangsdurchmesser der Stangen lag bei 6mm. Durch mehrere Walzvorgänge mit wiederholtem Zwischenglühen bei 500°C für 5min wurden Bleche mit einer Dicke von 1,5mm hergestellt.

Diese Bleche wurden anschließend auf ein Maß von 10mm*10mm geschnitten. Nach dem Zuschneiden wurde die Oberfläche der Bleche schrittweise mit SiC Papier der Körnungen 80, 120, 500, 800, 1200, 2500 und 4000 geschliffen. Nach dem letzten Schleifvorgang hatten die Bleche eine kratzerfreie spiegelblanke Oberfläche. Die NiTi-Bleche wurden anschließend mit Seifenwasser, destilliertem Wasser, Ethanol und Aceton gereinigt. Die Wärmebehandlung der Bleche erfolgte gleichzeitig mit den NiTi-Drähten. Die durchgeführten Wärmebehandlungen mit kurzen Haltezeiten werden im Folgenden als „Kurzzeitglühung“ bezeichnet.

3.2. Kurzzeitglühung der NiTi-Proben

Die Kurzzeitglühungen wurden analog zur Behandlung, die für die Formeinprägung („shape setting“) von NiTi notwendig ist, durchgeführt. Glühtemperaturen im Bereich von 450°C bis 600°C und Glühdauern je nach Problemstellung in verschiedenen Abstufungen von 2min bis 30min wurden gewählt. Anhand der in der Literatur bekannten Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass eine Variation der Glühtemperatur im untersuchten Intervall nur geringe Auswirkungen auf die Zusammensetzung der Oxidschicht hat. Es ist aber eine deutliche Abhängigkeit der Oxidschichtdicke von der Glühdauer zu erwarten. Aufgrund dieser Vorüberlegungen wurden zur Bestimmung der Abhängigkeit der A_f -Temperatur und der Umwandlungscharakteristik von der Glühtemperatur sowie der Glühdauer NiTi-Drähte für 2min, 10min und 30min bei nominell 450°C, 500°C, 510°C, 520°C, 530°C, 540°C, 550°C, 560°C, 570°C bzw. 600°C geglüht. Zur Untersuchung der mechanischen Stabilität der Oxidschichten wurden NiTi-Drähte in kürzeren Zeitabstufungen für 2min, 5min, 10min, 15min, 20min und 30min bei der mittleren Glühtemperatur von 540°C behandelt. Parallel zu den NiTi-Drähten für die mechanischen Untersuchungen wurden die NiTi-Bleche geglüht. An den NiTi-Blechen wurden die Untersuchungen zur Zusammensetzung der Oxidschichten und zur Abhängigkeit der Oxidschichtdicke von der Glühdauer vorgenommen. Alle Glühungen wurden in einem Muffelofen an Luft durchgeführt.

Um während der Kurzzeitglühungen definierte und reproduzierbare Bedingungen zu erhalten, wurde vor Beginn der Versuche ein Kupferblock mit einem Gewicht von etwa 5kg im kalten Ofen platziert. Nach dem Aufheizen des Ofens wurden die Proben auf ein dünnes Kupferblech und dieses anschließend auf den heißen Kupferblock gelegt. Durch die hohe Wärmeleitfähigkeit von Kupfer konnten die Proben kontrolliert und gleichmäßig aufgeheizt werden. Die Messung und Dokumentation der exakten Glühtemperaturen wurde durch 3 Thermo-

elemente realisiert. Zwei der Thermoelemente waren am vorgeheizten Kupferblock und ein drittes an dem dünnen Kupferblech (Probenhalterung) befestigt. Im Abstand von 10s wurde jeweils ein Temperaturwert je Messstelle aufgezeichnet. Nach dem Ende der Wärmebehandlung wurde das dünne Kupferblech mit den Proben aus dem Ofen genommen und die Proben an Luft innerhalb von weniger als einer Minute auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.3. Aufbau und Durchführung des Bend and Free Recovery Tests

Die Bestimmung der A_f -Temperatur und der Umwandlungscharakteristik der NiTi-Drähte wurde aufgrund der in Abschnitt 2.1.4 beschriebenen Einschränkungen bei existierenden Messgeräten mittels eines selbst entwickelten Gerätes durchgeführt (Abbildung 4) [115].

Eine Besonderheit des verwendeten Gerätes ist, dass für die Temperierung ein speziell gefertigtes Kühl-/ Heizgerät eingesetzt wurde, mit dem die Messkammer ohne Verwendung von Trockeneis oder flüssigem Stickstoff auf -55°C abgekühlt, und anschließend mit wählbarer und konstanter Rate bis auf 45°C aufgeheizt werden kann. Als Aufheizrate wurde $0,6\text{K/min}$ gewählt. Dadurch ist gewährleistet, dass die Drähte in der Messkammer genügend Zeit haben, um sich an die Temperatur des Ethanol in der Messkammer anzugleichen und so die Temperatur des Ethanolbades der Drahttemperatur entsprach.

Anstatt der herkömmlichen mechanischen Antastung wird die Rückverformung der Drähte über ein Videosystem bestimmt. Dazu wurden Glasscheiben in die Seitenwand der Probenkammer eingebaut, um eine Überwachung des Drahtes per Videokamera und die notwendige Beleuchtung zu ermöglichen. Um das Beschlagen und Zufrieren der Glasscheiben während der Messungen bei Temperaturen bis -55°C zu verhindern, wurde vor die Glasscheiben jeweils ein Tubus angebracht und mit der Videokamera verbunden bzw. mit einer zweiten Glasscheibe abgedichtet. Da das Spülen der Tuben mit gasförmigem Stickstoff nicht ausreichend war, um das Zufrieren der Scheibe zu verhindern, wurden die Tuben abgedichtet und mittels einer Vakuumpumpe evakuiert. Dadurch konnte das Beschlagen und Zufrieren der Scheiben auch bei Temperaturen von -55°C vollständig verhindert werden.

Die Videokamera wurde mit einer Mikroskoplinse kombiniert, um trotz des geringen Durchmessers der Drähte geringe Änderungen der Drahtposition feststellen zu können. Die maximale Bildaufnahmefrequenz der Kamera beträgt 20Bilder/s . Aus der Aufheizgeschwindigkeit von $0,6\text{K/min}$ bei 20 Bildern/s ergibt sich eine theoretische Temperaturauflösung des Systems von $0,0005\text{K}$. Da der Fehler der Temperaturmessung mittels Ni/CrNi

Thermoelement aber 0,1K bestimmt nicht unterschreitet, wird dies als Messgenauigkeit der Anlage betrachtet. Zur Charakterisierung der Umwandlung wurden entsprechend 6 Bilder/min verwendet, da so die theoretische Temperaturauflösung und die Messgenauigkeit des Thermoelementes übereinstimmen.

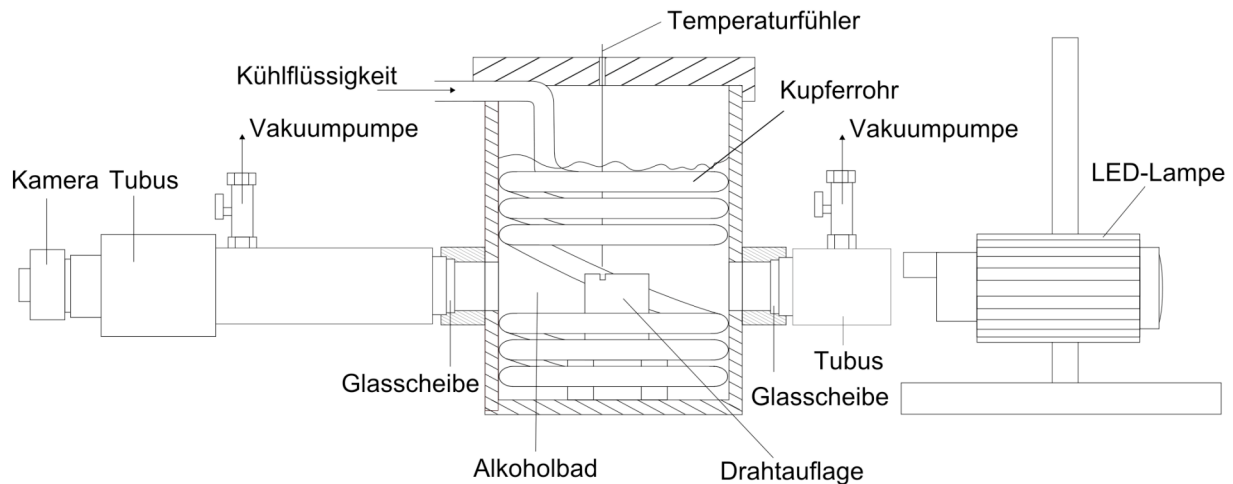


Abbildung 4: Schematischer Aufbau des BFR Testgerätes mit Videosystem zur Auswertung der Drahtposition, das Heiz-/ Kühlsystem ist extern und nicht mit abgebildet.

Für die Messungen wurden von den zu untersuchenden Drähten Stücke mit einer Länge von 8mm angeschnitten. Diese wurden in das auf -55°C abgekühlte Ethanolbad in der Messkammer des Gerätes eingebracht. Die Drahtauflage im Inneren der Messkammer war zuvor im Fokus der Videokamera positioniert worden. Nach wenigen Sekunden nimmt der Draht, der bei Raumtemperatur austenitisch ist, die Temperatur des Ethanolbades an. Der gekühlte Draht liegt nun im martensitischen Zustand vor. Anschließend wurde der Draht mit einer Pinzette durchgebogen. Die Geometrie der Drahtauflage wurde so berechnet und gefertigt, dass beim Biegen des Drahtes eine Randfaserdehnung von 2% bis 2,5% erreicht wird. Die Randfaserdehnung von 2% bis 2,5% ist in der Testnorm vorgegeben [49]. Ausgehend vom Drahtdurchmesser von $120\mu\text{m}$ wurde zunächst der notwendige Krümmungsradius des Drahtes zur Erzeugung einer Randfaserdehnung von 2,5% berechnet [116]. Der notwendige Krümmungsradius des Drahtes beträgt ca. 4mm. Für die Drahtauflage muss der Auflagerabstand etwa dem doppelten Krümmungsradius des Drahtes entsprechen, was einen Auflagerabstand von 8mm ergibt.

Nach dem Biegen des Drahtes wurde das Ethanolbad der Messkammer durch das Kühl-/ Heizgerät mit $0,6\text{K/min}$ aufgeheizt. Dabei wurden alle 10s Bilder des rückverformenden Drahtes per Videokamera aufgezeichnet. Die Aufnahmen des Drahtes wurden

anschließend mit Hilfe der Software Matlab automatisiert ausgewertet. Dazu wurden die einzelnen Bilder zunächst binarisiert, um die Konturen der Drähte zu bestimmen. Aus jeder Aufnahme konnte anschließend der tiefste Punkt des Drahtes bestimmt werden. Durch Auftragen der relativen Änderung des tiefsten Drahtpunktes als Funktion der Temperatur ergibt sich die Rückverformungskurve des Drahtes. Bei einer vertikalen Kameraauflösung von 1024 Pixeln ergibt sich eine Messgenauigkeit von ca. 0,005mm. Da der gebogene Draht etwa das halbe Sensorfeld der Kamera ausfüllte, ist von einer Messgenauigkeit von etwa 0,01mm auszugehen.

Für jede Kurzzeitglühung und für den ungeglühten Draht wurden 3 Drahtabschnitte gemessen, um die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse sicherzustellen. Insgesamt wurden über 100 Einzelmessungen durchgeführt und ausgewertet.

3.4. Gefügeuntersuchungen an NiTi

Die Gefüge der NiTi-Proben vor und nach den Kurzzeitglühungen erlauben teilweise eine Identifizierung der Prozesse, die während der Glühungen ablaufen: Erholungsprozesse führen zu keiner Veränderung der Kornstruktur, während Rekristallisation durch Gefügeneubildung nachgewiesen werden kann. Zur Gefügecharakterisierung wurden die NiTi-Drähte in allen Behandlungszuständen metallographisch präpariert. Zusätzlich wurde jeweils ein Draht im Ausgangszustand und ein Draht nach einer Glühung bei 850°C für 1h untersucht. Durch die Glühung bei der hohen Temperatur sollte eine vollständige Rekristallisation des Materials erreicht werden, um so einen Referenzzustand eindeutig zu definieren.

Die Drähte wurden horizontal in den Pressstempel der Warmeinbettpresse „Labo Press 3“ von Struers gelegt und bei 15kN Druck und 180°C für 6min gepresst. Es wurde die leitfähige Einbettmasse „Polyfast“ oder die Einbettmasse „Multifast Brown“ verwendet. Mit SiC Schleifpapier der Körnung 4000 wurde Material etwa bis zur Mitte der Drähte abgetragen. Die anschließenden Polierschritte wurden von Hand auf der Poliermaschine „Phoenix 4000“ der Firma Buehler durchgeführt. Dazu wurden Poliertücher der Firma „Cloeren Technology“ sowie Diamantsuspension der Körnungen 6µm bis 1µm der Marke „Metadi“ und „Metadi Supreme“ der Firma Buehler verwendet. Je nach Körnung kamen unterschiedliche Poliertücher zum Einsatz (PTPAN-S (6µm), PTSilk-S (3µm) und NAP-S (1µm), Cloeren-Technology). Die Endpolitur wurde mit Silicasuspension „OPS“ mit einer Körnung von

0,25µm auf dem Poliertuch „CHEM“ durchgeführt. Die Reinigung der Proben erfolgte mit Tensidlösung, destilliertem Wasser und abschließend mit Ethanol und Aceton.

Zum Anätzen des Gefüges wurde eine Ätzlösung auf Flusssäurebasis verwendet. Diese enthielt 10ml HF, 40ml HNO₃ und 50ml H₂O. Die Erkennbarkeit des Gefüges wurde zunächst an der bei 850°C für 1h geglühten Probe geprüft und die optimale Ätzdauer auf 3s bis 7s eingegrenzt. Anschließend wurden alle Proben entsprechend angeätzt und das Gefüge mittels Lichtmikroskopie untersucht.

3.5. Rutherford-Weitwinkelstreuung und resonante Rutherford-Weitwinkelstreuung

Die Charakterisierung der Oberfläche der Proben wurde mittels Rutherford-Weitwinkelstreuung (RBS) bzw. resonanter Rutherford-Weitwinkelstreuung (RRBS) durchgeführt. Bei RBS bzw. RRBS wird die Probe mit einem kollimierten Strahl hochenergetischer leichter Ionen (typ. 1MeV bis 3MeV He⁺) bestrahlt und die Anzahl der unter einem bestimmten Winkel rückgestreuten Ionen in Abhängigkeit von ihrer Energie gemessen. Aus dem so erhaltenen Rückstreupektrum können Information über die Zusammensetzung und die Dicke der untersuchten Schicht abgeleitet werden. Ein Sputterprozess zum stufenweisen Abtragen der Probenoberfläche wie bei XPS oder AES ist bei RBS und RRBS nicht notwendig. Die in Abschnitt 2.2.4 beschriebenen Probleme bei der Dickenbestimmung der Oxidschichten kommen bei RBS und RRBS demzufolge nicht zum tragen.

Der Energieverlust der rückgestreuten Ionen beruht auf elastischen (nuklear) und inelastischen (elektronisch) Wechselwirkungen mit den Atomkernen bzw. den Elektronen der Probe. Der jeweilige Beitrag der Prozesse zum gesamten Energieverlust der Ionen ist abhängig von der Art der Ionen und der Zusammensetzung der Probe. Allgemein dominieren die elektronische Wechselwirkung bei hohen und die nukleare Wechselwirkung bei geringen Ionenenergien [117].

Der Energieverlust ist bei konstanter Energie der eingestrahlten Ionen für jeden streuenden Atomkern charakteristisch und lässt deshalb eine Identifizierung des für die Rückstreuung verantwortlichen Atomkerns zu. Wenn die eingestrahlten Ionen direkt an der Oberfläche des Materials zurückgestreut werden, erfahren sie nur den charakteristischen Energieverlust durch nukleare Wechselwirkung. Die an der Oberfläche rückgestreuten Ionen erzeugen im Rückstreupektrum in Abhängigkeit von der Art der streuenden Atomkerne Kanten, die als

Oberflächenkanäle der jeweiligen Elemente bezeichnet werden. Anhand dieser Kanten kann im Vergleich mit Kalibrierproben die Zusammensetzung der Probe analysiert werden.

Wenn die Ionen erst in einer bestimmten Tiefe in der Probe rückgestreut werden, müssen sie das Material beim Ein- und Austreten durchdringen und verlieren dadurch einen weiteren Teil ihrer Energie durch elektronische Wechselwirkungen. Im Rückstreupektrum werden diese Ionen nach Rückstreuung nicht mehr am Oberflächenkanal des streuenden Atomkerns, sondern bei geringeren Energien detektiert. Aus dem Energieverlust der Ionen durch elektronische Wechselwirkungen ergibt sich eine Tiefeninformation zur Position des rückstreuenden Atomkerns.

Die Energie eines rückgestreuten Ions unter Berücksichtigung der elektronischen und der nuklearen Energieverluste kann mit Gleichung 1 näherungsweise berechnet werden:

$$E_B = K \cdot E_0 - \left[\frac{K}{\cos \phi_1} \left(\frac{dE}{dz} \right)_{\text{ein}} + \frac{1}{\cos \phi_2} \left(\frac{dE}{dz} \right)_{\text{aus}} \right] \cdot z \quad \text{Gleichung 1}$$

mit E_B als Energie des rückgestreuten Ions, E_0 als Energie des eingestrahnten Ions, z als Tiefe, K als kinematischen Faktor und Φ_1 und Φ_2 als Eintritts- bzw. Austrittswinkel der Ionen bezüglich der Oberflächennormalen. Der kinematische Faktor hängt wie in Gleichung 2 dargestellt nur von der Masse der zur Untersuchung verwendeten Ionen (M_1), von der Masse der streuenden Atomkerne (M_2), sowie vom Winkel zwischen Strahl und Detektor (Θ) ab und ergibt sich zu:

$$K = \left[\cos \Theta + \sqrt{\left(\frac{M_2}{M_1} \right)^2 - \sin^2 \Theta} \cdot \left(1 + \frac{M_2}{M_1} \right)^{-1} \right]^2 \quad \text{Gleichung 2}$$

Die Tiefenauflösung und die Massentrennung von RBS-Messungen werden durch die Energie der eingestrahnten Ionen bestimmt. Bei Verringerung der Energie der eingestrahnten Ionen verbessert sich die Tiefenauflösung, gleichzeitig verringert sich die Massentrennung. Wenn sowohl eine gute Tiefenauflösung als auch eine gute Massentrennung erreicht werden soll, können nacheinander Messungen mit Ionen hoher und niedriger Energie durchgeführt werden. Die Rückstreupektren dieser Messungen dienen als Grundlage für die Berechnung der Konzentrationsprofile.

Bei RBS steigt die Nachweiswahrscheinlichkeit für Elemente mit ihrer Ordnungszahl an. Deshalb lassen sich schwere Elemente wie Ni oder Ti besser nachweisen als leichte Elemente wie Kohlenstoff oder Sauerstoff [117]. Für die Auswertung der RBS-Messungen wird davon ausgegangen, dass sich außer Sauerstoff keine weiteren leichten Elemente in den Proben befinden. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden zusätzlich RRBS-Messungen durchgeführt. Bei der RRBS können auch leichte Elemente wie Sauerstoff durch Ausnutzung bestimmter Resonanzphänomene eindeutig nachgewiesen werden. Grundlage ist die Anregung von Kernreaktionen, die eine Vervielfachung der Rückstreuerausbeute (σ) im Vergleich zu der von RBS-Messungen mit ausschließlich Rutherford-Streuung (σ_R) verursacht. RRBS-Messungen sind im Vergleich zu RBS-Messungen jedoch wesentlich zeitaufwendiger, da die Energie der eingestrahlteten Ionen in kleinen Schritten variiert werden muss, um in Abhängigkeit von der Tiefe die Resonanz des Sauerstoffs (^{16}O , Abbildung 5) [118] anzuregen.

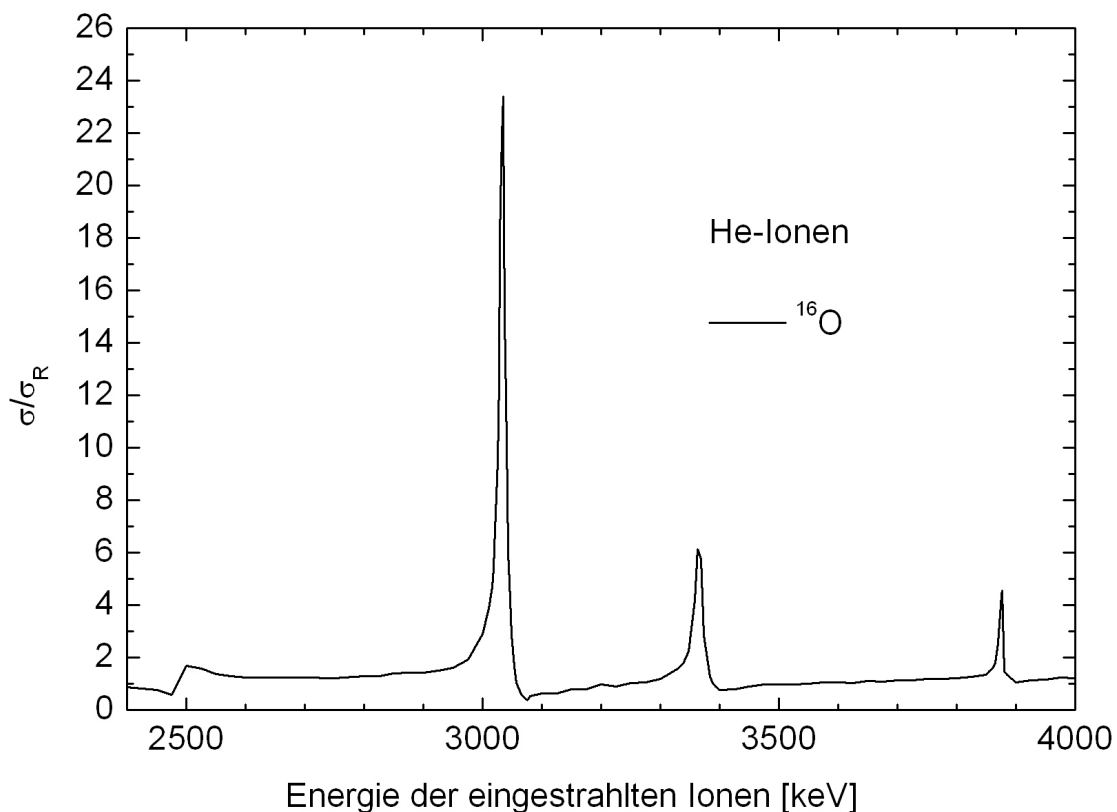


Abbildung 5: Resonanz von ^{16}O mit Erhöhung der Ausbeute in Abhängigkeit von der Energie der eingestrahlteten Ionen [118]; für die RRBS-Messungen sind Ionenenergien von ca. 3 MeV notwendig, um die höchste Resonanz von ^{16}O anzuregen. Die Ausbeute σ ist normiert auf die Ausbeute durch Rutherford-Streuung σ_R .

Die RBS Untersuchungen wurden an den vorbereiteten NiTi-Bleichen nach Kurzzeitglühungen bei 540°C für 2min, 5min, 10min, 15min, 20min, und 30min durchgeführt. Zusätzlich wurde ein ungeglühtes Blech untersucht. Die Bleche wurden auf einem Mehrfachprobenhalter befestigt und bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar nach einander mit Heliumionen mit Energien von 1,0MeV und 2,2MeV senkrecht zur Probenoberfläche beschossen. Der Detektor war 12° zum einfallenden Ionenstrahl gekippt.

Die RRBS-Messung zum Vergleich der Sauerstoffkonzentrationsprofile wurden im Anschluss an die RBS-Messungen an der bei 540°C für 30min geprühten Probe durchgeführt. Die Energie, die zur Anregung der stärksten Resonanz von ^{16}O notwendig ist, liegt bei ca. 3MeV [118]. Aufgrund der Dicke der Oxidschicht muss die Energie variiert werden, um die Resonanz in verschiedenen Tiefen anzuregen. Die Messungen wurden bei Energien von 2968keV bis 3098keV durchgeführt. Analog zu den RBS-Messungen wurden die Proben bei senkrechtem Einschuss bezüglich der Oberfläche und bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar untersucht.

3.5.1. Bestimmung der Dicke der Oxidschichten

Die Dicke der Oxidschichten kann aus den Konzentrationsverteilungen, die mit Hilfe der Rückstreuungsspektren und dem Algorithmus „simulated annealing“ [119] bestimmt wurden, ermittelt werden. Wie vielfach in der Literatur beschrieben wird als Dicke der Oxidschicht der Abstand von der Oberfläche bis zu dem Punkt definiert, bei dem die Sauerstoffkonzentration auf die Hälfte ihres Wertes an der Oberfläche der Oxidschicht abgefallen ist. Da sich die Konzentrationsprofile aber in Abhängigkeit von der Flächendichte $N \cdot z$ (mit N als atomare Dichte und z als Tiefe) ergeben, müssen zuvor die berechneten Werte mit der atomaren Dichte N des untersuchten Materials multipliziert werden, um die Konzentrationsprofile in Abhängigkeit von der Tiefe z zu erhalten.

Ein Problem ergibt sich aus der Tatsache, dass die atomare Dichte für Materialien mit Konzentrationsprofilen in der Regel nicht konstant ist. Da es bei der Glühung von NiTi im Bereich zwischen 500°C und 600°C aber zur Bildung von einer Titanoxidschicht in der Modifikation Rutil kommt und nur geringe Anteile an Ni oder NiO in der Oxidschicht enthalten sind, wird die atomare Dichte von Rutil als Näherung zur Berechnung der Konzentrationsprofile in Abhängigkeit vom Abstand zur Probenoberfläche verwendet.

3.6. *In-situ* Dehnungsversuche im Rasterelektronenmikroskop

Um das Verhalten der durch Glühen erzeugten Oxidschichten auf NiTi bei pseudoelastischer Verformung zu untersuchen, wurden *in-situ* Dehnungsversuche im REM an den Drähten durchgeführt. Da das Hauptaugenmerk auf der Untersuchung eines möglichen Zusammenhangs von Dicke und mechanischer Stabilität der Oxidschichten lag, wurden die Untersuchungen an den Drähten, die bei 540°C für 2min, 5min, 10min, 15min, 20min und 30min parallel mit den NiTi-Bleichen oxidiert worden waren und deshalb unterschiedliche Oxidschichtdicken besaßen, durchgeführt. Zur Aufbringung der Dehnung wurde eine mechanische Vorrichtung konstruiert, die in das REM „Leica S 440i“ eingebaut wurde. Damit wurde auf einen eingespannten Draht stufenweise Dehnung aufgebracht.

3.6.1. Identifizierung von Rissen in der Oxidschicht

Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, sind in verschiedenen Veröffentlichungen Risse in der Oxidschicht als Ursache für eine Erhöhung der Ni-Abgabe oder Verringerung des Durchbruchpotentials bei NiTi vorgeschlagen worden. In keiner dieser Arbeiten wurden jedoch die vermuteten Risse nachgewiesen bzw. deren Entstehung untersucht. Aufgrund der geringen Dicke der Oxidschichten nach Kurzzeitglühung ist eine Identifizierung durch Lichtmikroskopie nicht möglich, da die Dimensionen von Oxidschicht und damit auch ihrer Risse unter der Auflösungsgrenze des Lichtmikroskops liegen. Bei REM-Untersuchungen ist die Auflösung zwar ausreichend, es ist aber nicht gewährleistet, dass die dünnen Oxidschichten und mögliche Schäden einen ausreichenden Kontrast erzeugen. Deshalb wurden die Geräteeinstellungen und Abbildungsmöglichkeiten im Hinblick auf die Identifizierbarkeit von Rissen der Oxidschicht optimiert. Dazu wurden Voruntersuchungen an einem NiTi-Blech durchgeführt. Das NiTi-Blech war bei 540°C für 30min geglüht worden, um eine Oxidschicht mit repräsentativer Dicke zu erzeugen. Nach dem Glühen wurden mittels einer spitzen Nadel Kratzer in die Oberfläche des Bleches eingebracht. Die Kratzer sind im REM eindeutig zu identifizieren. In ihrer Umgebung wurde an kleinen Rissen in der Oxidschicht die Optimierung der Abbildungsparameter durchgeführt. Bei der Optimierung wurden sowohl unterschiedlichen Abbildungsmöglichkeit (Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuielektronen (RE) Modus) sowie die Anpassung des Strahlstroms und der Kollektorspannung des RE

Detektors berücksichtigt. Als günstig erwiesen sich ein hoher Strahlstrom und eine hohe Kollektorspannung des RE-Detektors.

3.6.2. Dehnapparat und Durchführung der *in-situ* Experimente

In der angefertigten Dehnungsapparatur wurden Drahtstücke mit einer Länge von bis zu 60mm untersucht. Durch Klemmplatten an beiden Enden der Halterung wurden die Drahtenden fixiert. Die Klemmplatten waren mit einer Gewindestange verbunden. Durch Drehen der Gewindestange wurde der Abstand zwischen den Klemmplatten vergrößert. Aus dem Abstand zwischen den Klemmplatten wurde die absolute Dehnung der Drähte abgeschätzt. Die genaue Bestimmung der lokalen Dehnung wurde mittels der REM-Bilder durch Ausmessen und Vergleich von Abständen zwischen charakteristischen Punkten auf der Drahtoberfläche vor und während der Dehnung der Proben durchgeführt.

Beim Einlegen und Befestigen der NiTi-Drähte in der Dehnvorrichtung wurde darauf geachtet, dass keine Schäden an den Oxidschichten durch das Handling der Proben erzeugt wurden. Der eingebaute Draht wurde zunächst im ungedehnten Zustand im REM betrachtet. Die Oberfläche an verschiedenen Stellen wurde in Bildern dokumentiert. Anschließend wurde schrittweise eine Dehnung auf den Draht aufgebracht. Die genaue Bestimmung der Dehnung des Drahtes wurde wie beschrieben für jede Bildserie von ein und derselben Stelle bei unterschiedlichen Dehnungen durch die Änderung des Abstandes zwischen charakteristischen Punkten berechnet. Die Drähte wurden bis zu einer maximalen Dehnung von ca. 8% gedehnt. Abschließend wurden im entlasteten Zustand erneut Bilder der Drähte aufgenommen.

4. Ergebnisse

4.1. Temperatur-Zeit-Kurven der Kurzzeitglühungen

Da sowohl Temperatur und Aufheizgeschwindigkeit als auch die Dauer der Kurzzeitglühungen die Eigenschaften von NiTi beeinflussen, ist eine genaue Dokumentation der Versuchsparameter (wie beschrieben in Abschnitt 3.2) notwendig, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten und diese interpretieren zu können. Die im Versuch beobachteten Temperaturen (Tabelle 1) weichen leicht von den nominell vorgegeben Temperaturen (s. Abschnitt 3.2) ab. Angegeben sind die im Kupferblock vor dem Einbringen der Proben in den Ofen gemessenen Temperaturen.

Tabelle 1: Temperaturen des vorgeheizten Kupferblocks vor dem Einbringen der Proben in den Ofen.

Wärmebehandlungstemperatur in °C									
455	500	513	525	535	540	552	563	575	608

Aus den Messwerten der Thermoelemente wurde in Abhängigkeit von der Zeit für jede Kurzzeitglühung die Temperatur-Zeit-Kurve erstellt. In Abbildung 6 ist am Beispiel einer Glühdauer von 10min bei 552°C gezeigt, dass die Erwärmung der Proben auf die Zieltemperatur mit einer Abweichung von $\pm 2\text{K}$ ca. 200s dauert. Die Temperatur des Kupferblocks senkt sich beim Öffnen des Ofens und Auflegen der Proben trotz seiner großen Masse um ca. 10K ab. Erst nach längerer Glühdauer von über 20min erreicht der Kupferblock wieder die Temperatur, die er vor dem Öffnen des Ofens und dem Auflegen der Proben hatte.

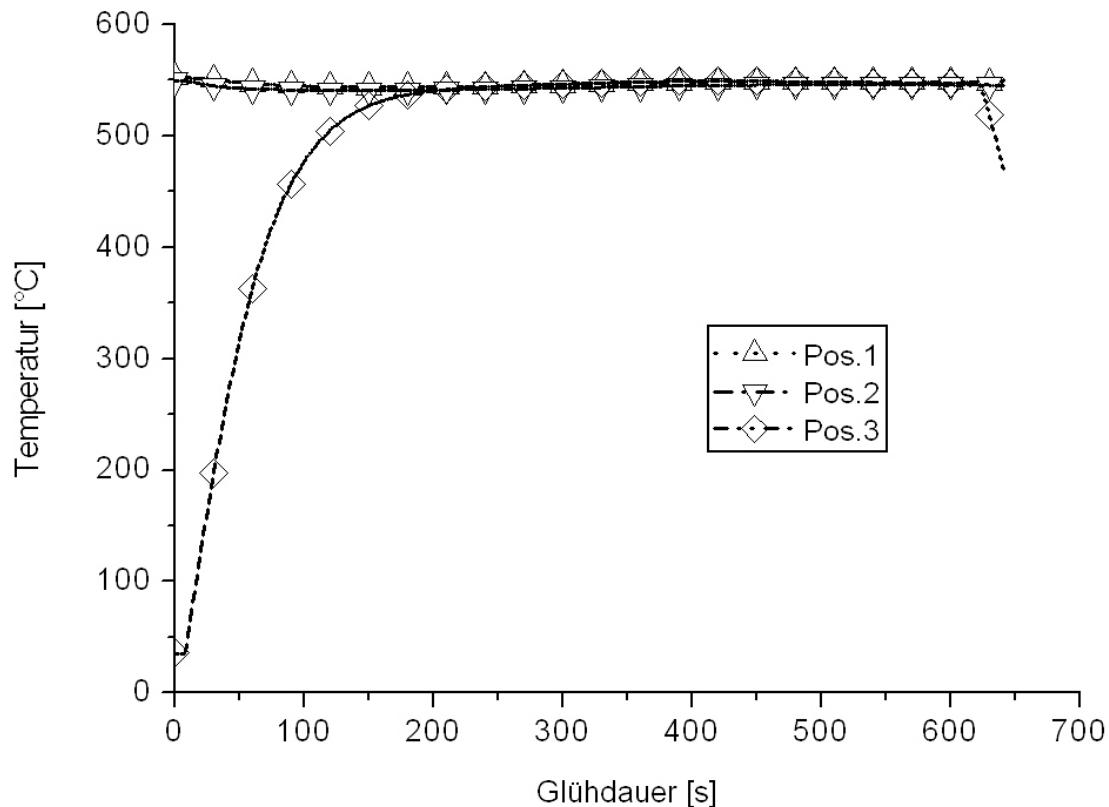
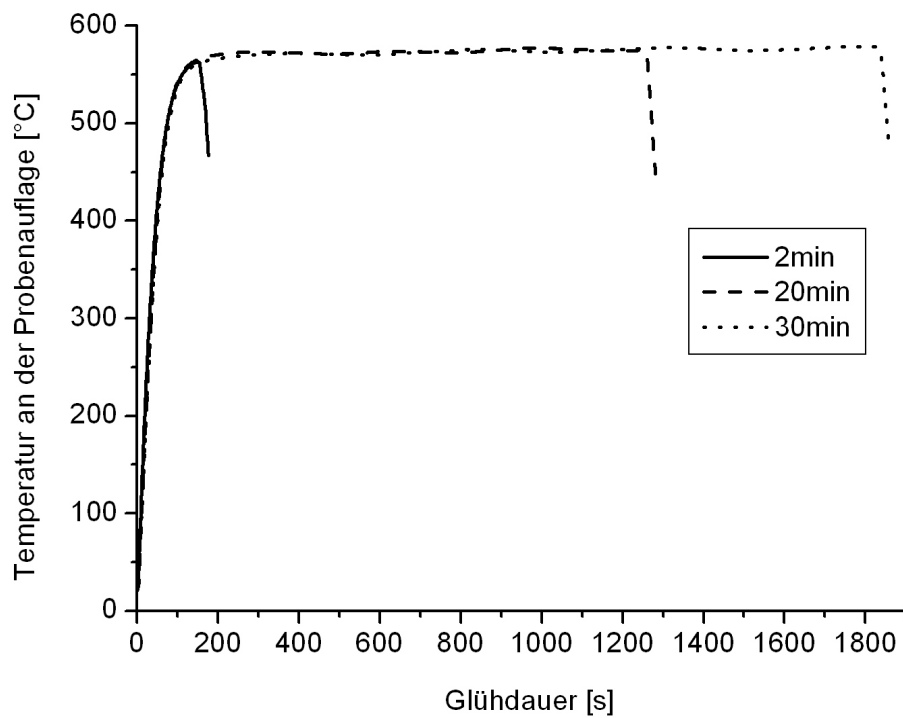


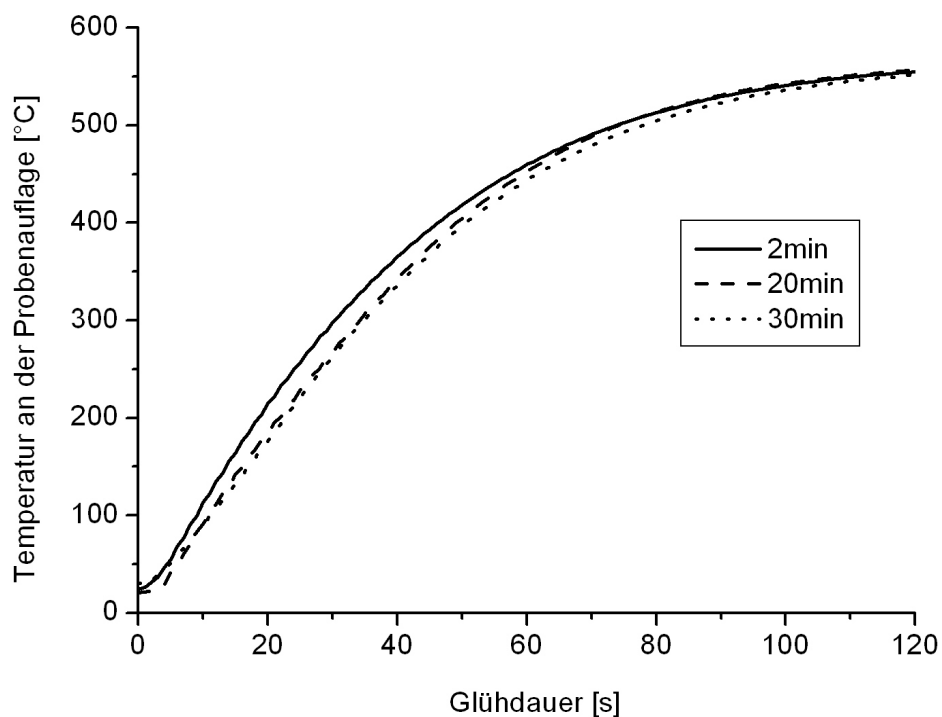
Abbildung 6: Temperaturverlauf am Beispiel der Glühung bei 552°C für 10min; die Thermoelemente an Position 1 und Position 2 sind im Kupferblock, Position 3 ist in der Probenhalterung.

Trotz des Einsatzes des Kupferblocks als Wärmespeicher und Wärmeleiter erreichten die Proben bei einer Glühdauer von 2min nicht ganz die Temperatur des Kupferblocks. Die Verwendung von Kupferblock und Probenaufgabe ermöglicht aber eine genaue Dokumentation der Temperatur der Drähte. Außerdem werden reproduzierbare Aufheizgeschwindigkeiten erreicht wie in Abbildung 7 dargestellt.

Die beschriebenen Glühdauern der Proben beziehen sich auf die tatsächliche Zeit, die die Proben im Ofen verbracht haben und nicht auf die Dauer, die die Proben auf der entsprechenden Zieltemperatur gehalten wurden. Die Abweichungen der Glühdauern von den angegebenen Werten beinhalten eine Ungenauigkeit von einigen Sekunden bedingt durch die Handhabung der Proben während dem Einlegen und Herausholen aus dem Ofen.



a)



b)

Abbildung 7: Temperatur-Zeit-Kurven für verschiedene Haltezeiten bei gleicher Ausgangstemperatur des Kupferblocks; die Verläufe sind bei den 3 Proben sehr ähnlich, a) vollständige Kurven, b) Vergrößerung des Bereichs der ersten 2min des Aufheizens.

4.2. Einfluss der Kurzzeitglühungen auf die A_f -Temperatur und die Umwandlungscharakteristik

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben ist für den Einsatz von pseudoelastischem NiTi als Material für medizinische Implantate die A_f -Temperatur der wichtigste und standardmäßig verwendete Parameter zur Charakterisierung. Die Umwandlungscharakteristik wird bisher im Gegensatz zur A_f -Temperatur nicht routinemäßig bestimmt und angegeben. Um Zusammenhänge und Materialeigenschaften detailliert wiederzugeben, wurde sowohl die Änderung der A_f -Temperatur als auch mögliche Änderungen der Umwandlungscharakteristik aufgrund der Kurzzeitglühungen untersucht.

4.2.1. A_f -Temperaturen in Abhängigkeit von Temperatur und Dauer der Kurzzeitglühungen

Zum Vergleich und zur Einordnung der Messwerte wurde zunächst die A_f -Temperatur des ungeglühten Materials bestimmt. In Abbildung 8 ist exemplarisch eine Serie von Bildern eines Drahtes während des BFR Test gezeigt. Die Rückverformung des Drahtes bei Ansteigen der Temperatur (von links nach rechts) kann verfolgt werden. Bei 40°C hatten alle Drähte ihre gerade Ausgangsform wieder erreicht.

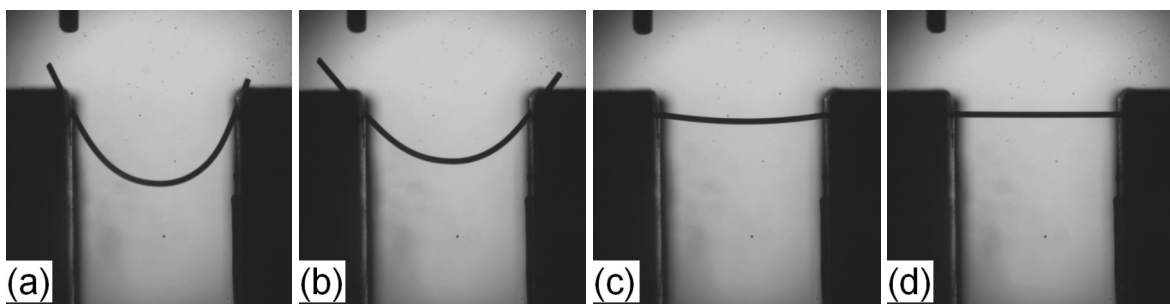


Abbildung 8: NiTi-Draht im BFR Messgerät; Bilder a) bis d) zeigen die Rückverformung des Drahtes durch Aufheizen des Ethanolbades von -55°C (a) bis 45°C (d).

Aus den Rückverformungskurven der einzelnen Drähte werden durch Anlegen von Tangenten an die entsprechenden Kurvenabschnitte die charakteristischen Umwandlungstemperaturen bestimmt. Diese ergeben sich aus dem Schnittpunkt zweier Tangenten, wie am Beispiel der A_f -Temperatur in Abbildung 9 gezeigt.

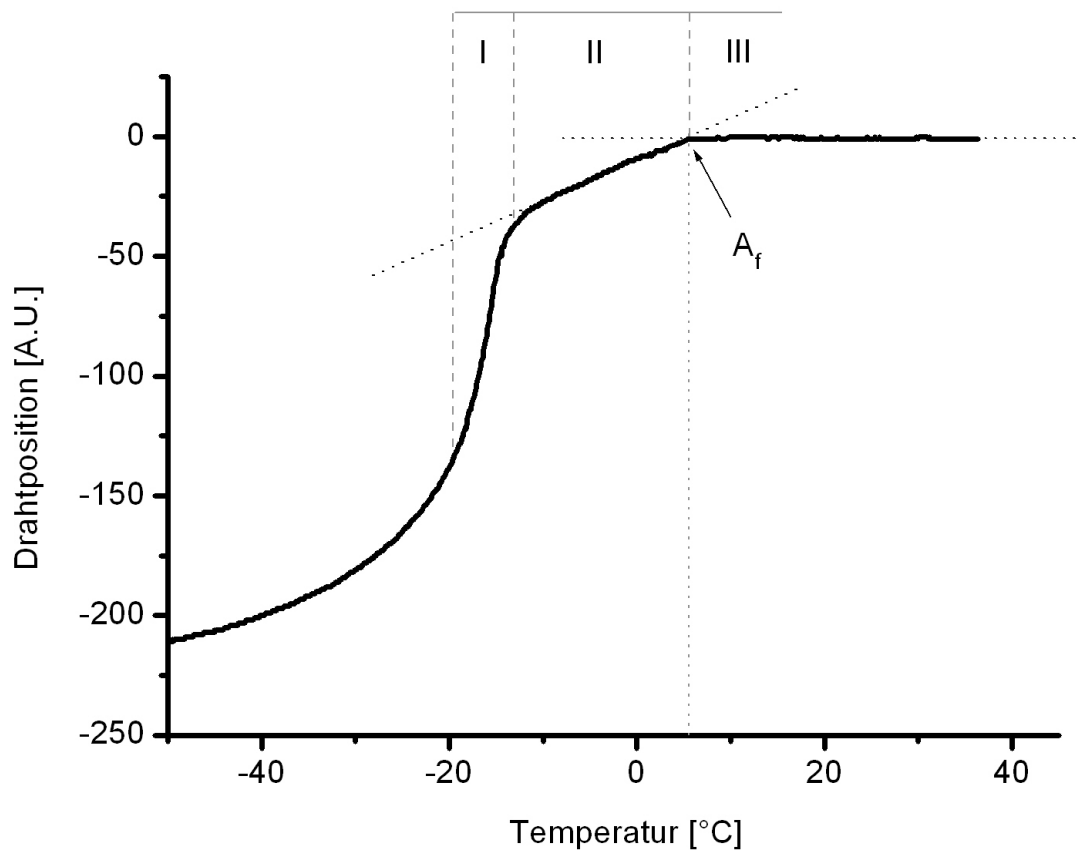


Abbildung 9: Mit dem BFR Verfahren gemessene Rückverformungskurve des ungeglühten NiTi-Drahtes; durch Auswertung mittels Tangentenmethode wurde die A_f -Temperatur zu 5,6°C bestimmt.

Die A_f -Temperatur des Ausgangsmaterials lag mit 5,6°C an der unteren Grenze des durch die SE508 Norm vorgegebenen Temperaturintervalls von 5°C bis 18°C. Für das Ausgangsmaterial ergab sich eine Rückverformungskurve mit drei annähernd linearen Bereichen. Diese sind in Abbildung 9 mit I, II und III markiert. Bereich I beginnt prinzipiell bei A_s bzw. R'_s . Unterhalb dieser Temperaturwerte ist zwar bereits eine Rückverformung der gebogenen Drähte messbar, diese beruht aber nicht auf der Martensit zu Austenit bzw. Martensit zu R-Phase zu Austenit Umwandlung sondern auf Entzwillung im Martensit. Da aber die Umwandlung des NiTi charakterisiert werden soll, ist der Bereich unterhalb von A_s bzw. R'_s nicht von Belang.

Die Bestimmung und Auswertung der Rückverformungskurven aller geglühten Drähte ergab eine starke Variation der A_f -Temperatur sowohl in Abhängigkeit von der Temperatur als auch von der Dauer der Kurzzeitglühung. Die gemessenen A_f -Temperaturen aller Proben sind in Abbildung 10 in Abhängigkeit von der maximalen Temperatur der Probenaufgabe während

der Kurzzeitglühung aufgetragen. Da die Drähte in direktem Kontakt mit der Probenauflage standen stimmt die Temperatur der Probenauflage genauer mit der Drahttemperatur überein als die des Kupferblocks. Das Temperaturintervall, in dem die A_f -Temperatur variierte, beträgt ca. 40K.

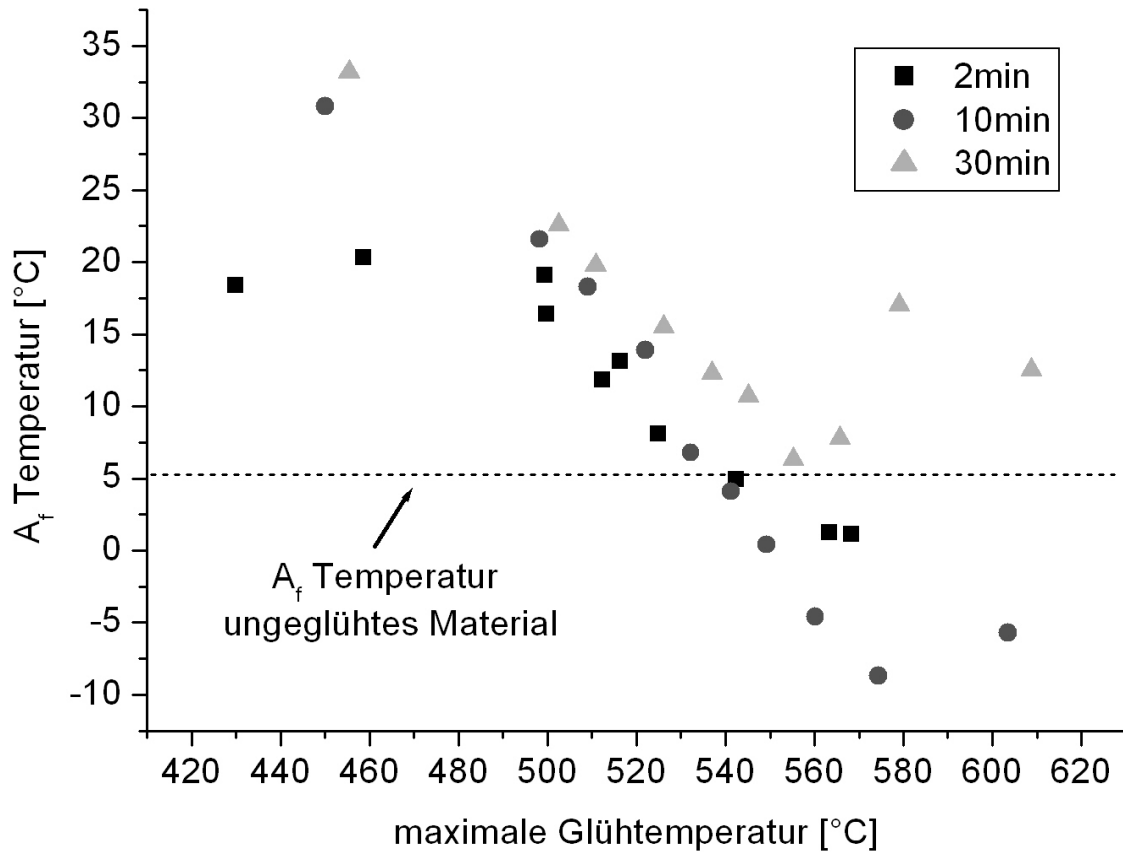
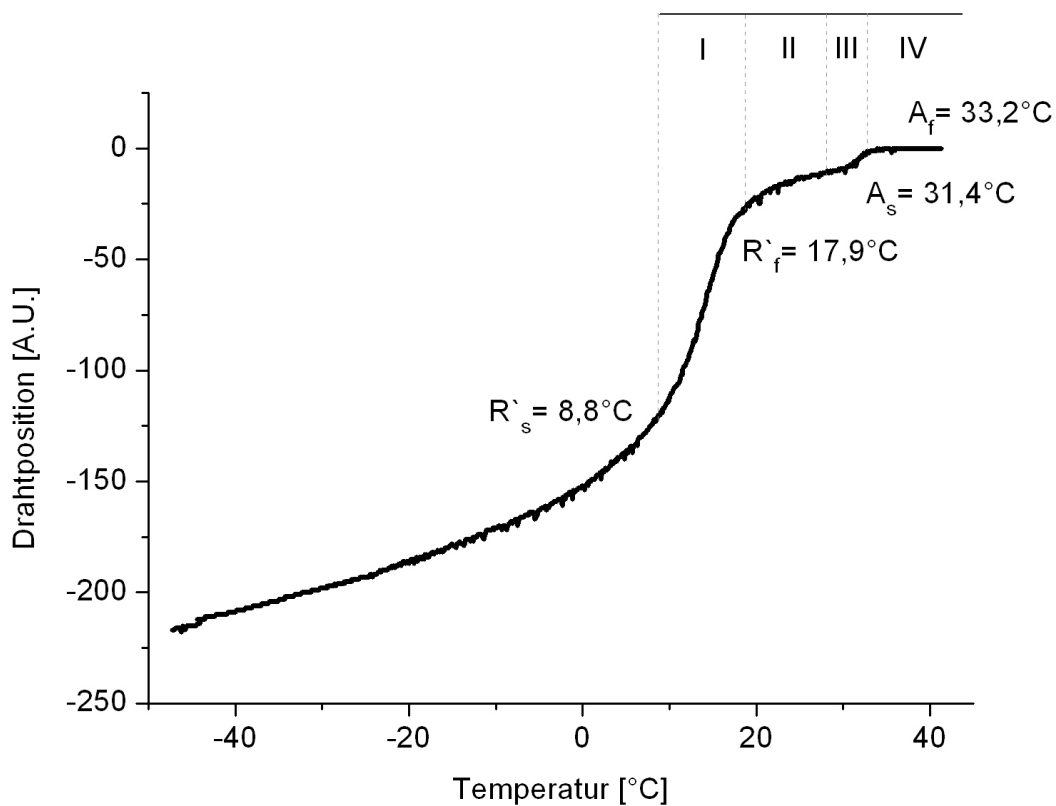


Abbildung 10: Gemessene A_f -Temperaturen in Abhängigkeit von Temperatur und Dauer der Kurzzeitglühung; die A_f -Temperaturen variieren in einem Intervall von 40K; die A_f -Temperatur des ungeglühten Materials ist durch eine gestrichelte Linie im Diagramm markiert.

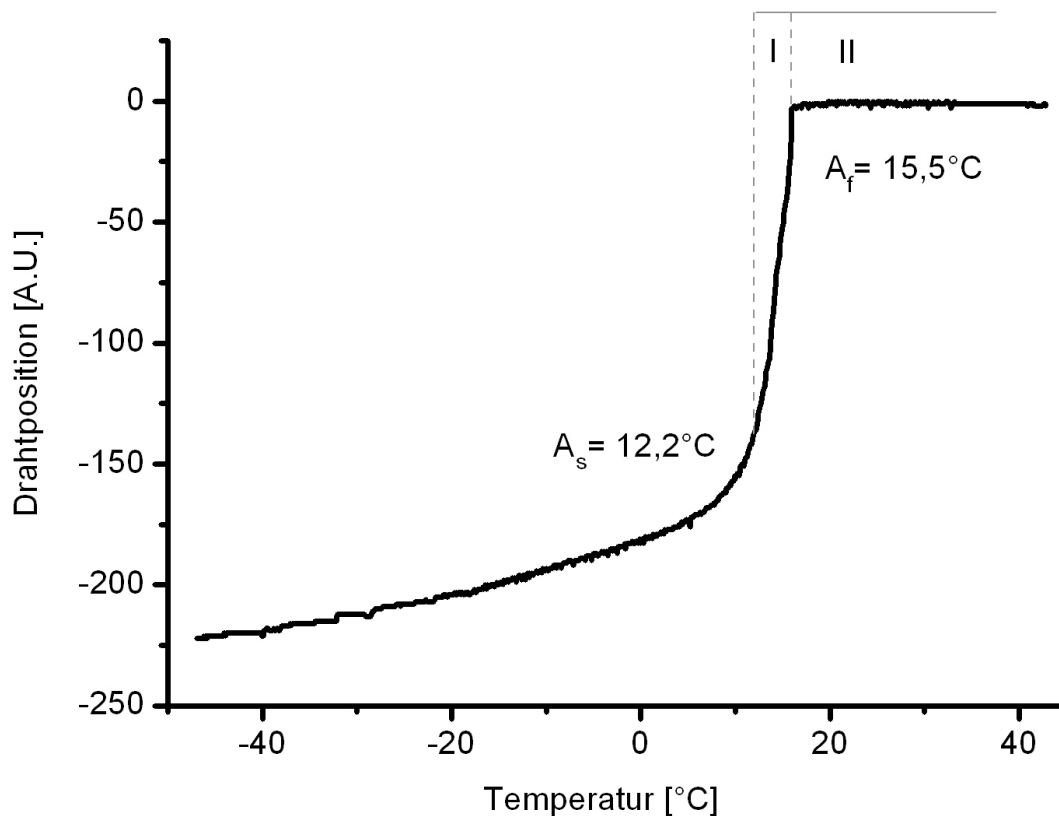
Für alle Glühdauern ergibt sich im Temperaturbereich unterhalb von ca. 540°C ein Anstieg der A_f -Temperaturen. Je geringer die Glühtemperatur, desto höher steigt die A_f -Temperatur. Im Bereich um 540°C bleiben die A_f -Temperaturen in etwa bei dem Wert des ungeglühten Materials. Bei Temperaturen oberhalb von 540°C wird zunächst ein Absinken beobachtet. Bei 608°C für 10min und oberhalb von 563°C für 30min steigen die A_f -Temperaturen an. Die höchste A_f -Temperatur wurde nach der Glühung bei 455°C für 30min gemessen. Der niedrigste Wert ergab sich nach der Glühung für 10min bei 575°C.

4.2.2. Umwandlungscharakteristik in Abhängigkeit von Temperatur und Dauer der Kurzzeitglühung

Neben den Umwandlungstemperaturen zeigt auch die Umwandlungscharakteristik eine deutliche Abhängigkeit von der Wärmebehandlung. Die in Abbildung 9 dargestellte Rückverformungskurve des ungeglühten Materials zeigt ab A_s drei annähernd lineare Bereiche, während sich nach einer Glühung für 10min unterhalb von 520°C vier lineare Bereiche (Abbildung 11a) und oberhalb von 520°C zwei lineare Bereiche (Abbildung 11b) an R'_s bzw. A_s anschließen.



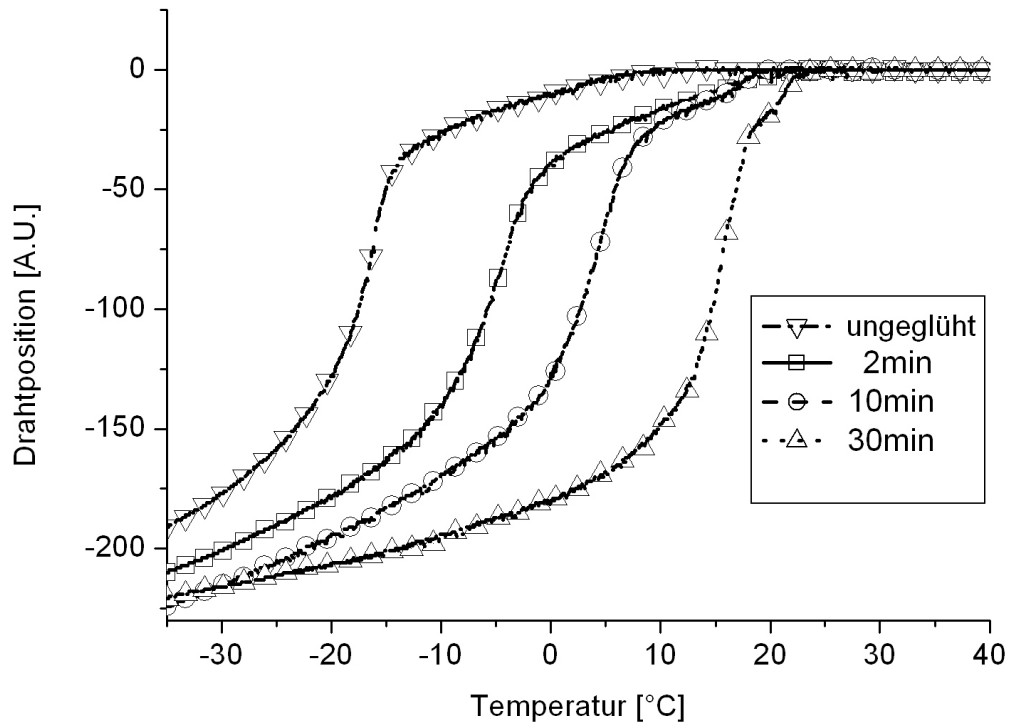
a)



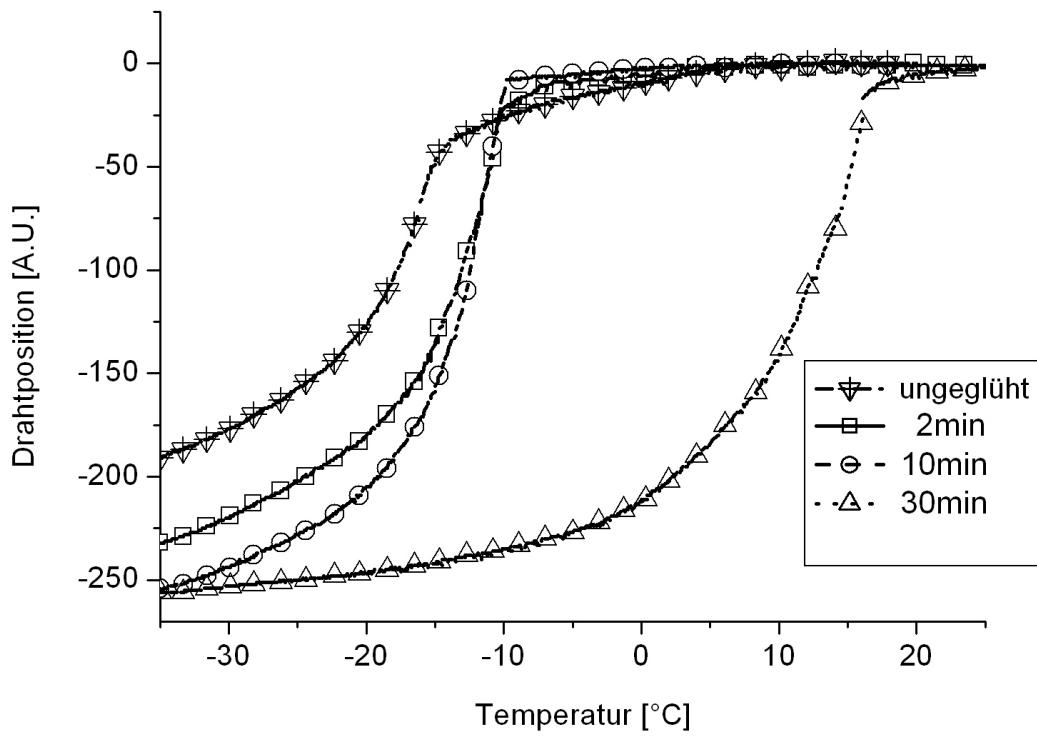
b)

Abbildung 11: Änderung der Umwandlungscharakteristik durch die Kurzzeitglühungen; a) Ausbildung einer Rückverformungskurve mit vier annähernd linearen Bereichen (Glühungen für 30min bei 455°C); b) Ausbildung einer Rückverformungskurve mit zwei annähernd linearen Bereichen (Glühung für 30min bei 525°C).

Die Änderung der Rückverformungskurven in Abhängigkeit von der Glühdauer ist am Beispiel der Kurzzeitglühungen bei 500°C in Abbildung 12a und bei 575°C in Abbildung 12b dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die schrittweise Änderung der Rückumwandlungskurven für die Glühtemperatur von 500°C. Die Herausbildung des Bereiches IV wie in Abbildung 11a wird mit zunehmender Glühdauer deutlicher und ist nach 30min am ausgeprägtesten. Die Glühung bei 575°C führt für eine Glühdauer von 10min zu einer Rückverformungskurve mit zwei linearen Bereichen entsprechend Abbildung 11b. Nach 30min Glühdauer tritt erneut ein dritter Bereich (siehe Abbildung 9) auf und es kommt zu einem sprunghaften Anstieg der A_f -Temperatur. Diese mehrfache Änderung der Rückverformungskurven ist in der Literatur bisher nicht beschrieben.



a)



b)

Abbildung 12: Rückverformungskurven in Abhängigkeit von der Glühdauer am Beispiel von bei 500°C (a) und 575°C (b) geglühten Proben.

4.2.3. Änderung des Gefüges durch die Kurzzeitglühungen

Um einen Zusammenhang zwischen dem Gefüge des untersuchten Materials und der Änderung der Umwandlungscharakteristik bzw. der A_f -Temperatur zu ermitteln, wurden die NiTi-Drähte wie in Abschnitt 3.4 beschrieben durch metallographisch Präparation zur Gefügeuntersuchung vorbereitet. Details zu den Untersuchungen sind in [120] beschrieben. In Abbildung 13 ist das Gefüge des vollständig bei 850°C rekristallisierten Drahtes gezeigt. Die Farben der polierten und geätzten Oberflächen werden durch den Abbildungsmodus Differenzialinterferenz-Kontrast (DIC) am Lichtmikroskop verursacht. Durch die Abbildung im DIC Modus sind die Strukturen auf den Proben deutlicher zu erkennen. Farbunterschiede werden durch Topographieunterschiede auf der Probe bedingt.

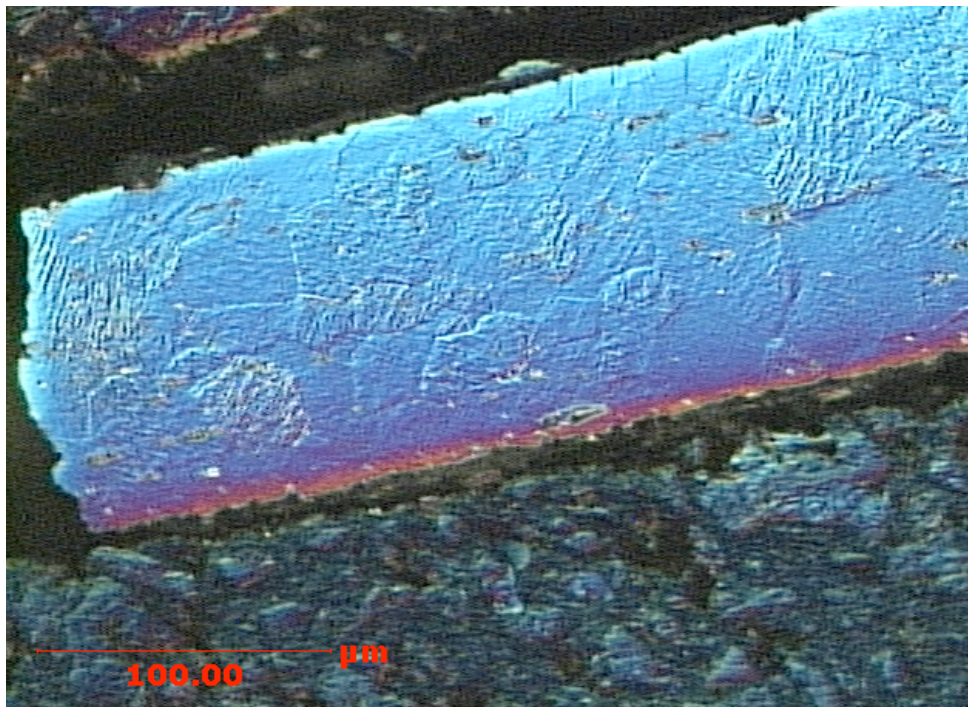


Abbildung 13: Vollständig rekristallisierter NiTi-Draht nach Glühung für 60min bei 850°C (lichtmikroskopische Aufnahme im DIC Modus).

Die Drähte, die bei Temperaturen unterhalb von 563°C gegläht wurden, sowie der ungeglähte Draht zeigen ein verformtes Gefüge, das vom Drahtziehprozess stammt. Dies ist in Abbildung 14 am Beispiel des Drahtes, der bei 455°C für 2min gegläht wurde, gezeigt. Gefügedetails wie Körner oder Korngrenzen sind nicht identifizierbar.

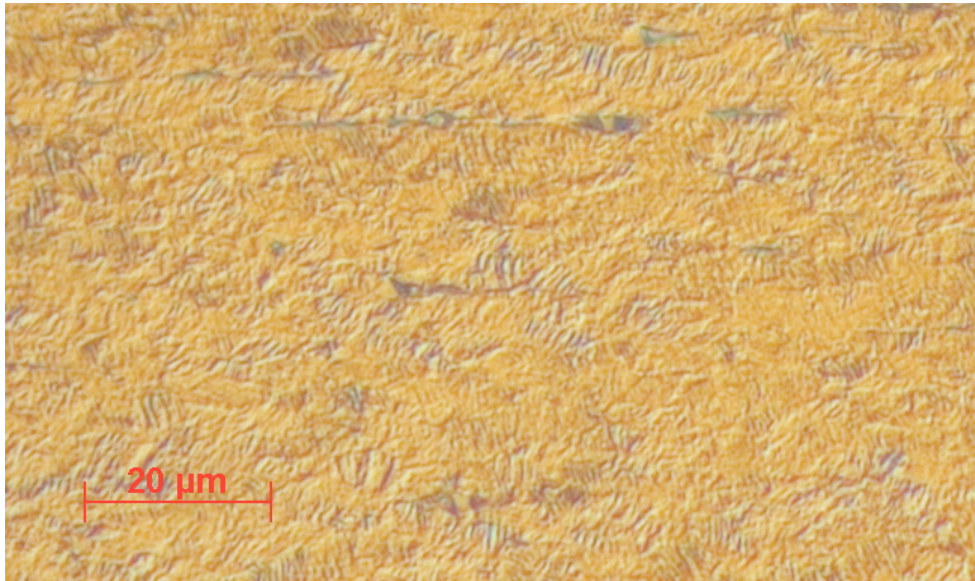
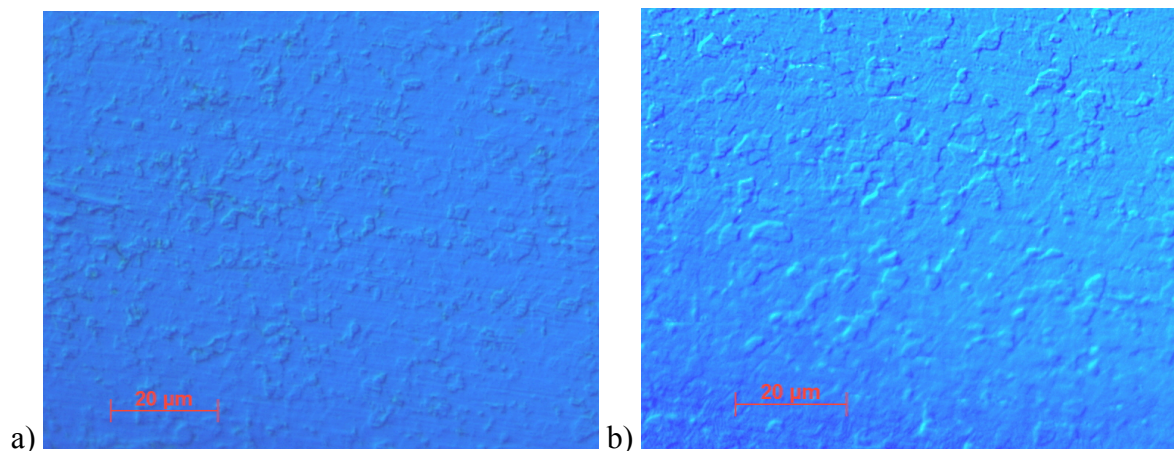


Abbildung 14: NiTi-Draht geglüht für 2min bei 455°C; das nach dem Drahtziehprozess verformte Gefüge ist sichtbar (lichtmikroskopische Aufnahme im DIC Modus).

Ab einer Glühdauer von 30min bei 563°C sind erste rekristallisierte Körner im Gefüge der Drähte zu erkennen. Der rekristallisierte Anteil nimmt wie erwartet mit steigender Temperatur und Haltedauer zu.

In Abbildung 15 sind Gefügebilder der Drähte zusammengestellt, die bei 608°C für verschiedene Haltezeiten geglüht wurden. Das Ansteigen des rekristallisierten Anteils ist deutlich zu erkennen. Es hat jedoch auch nach einer Glühdauer von 30min bei 608°C keine vollständige Rekristallisation stattgefunden. Zwischen den Körnern befinden sich einzelne dunklere Bereiche, die immer noch die Verformungsstruktur des Ausgangsmaterials besitzen.



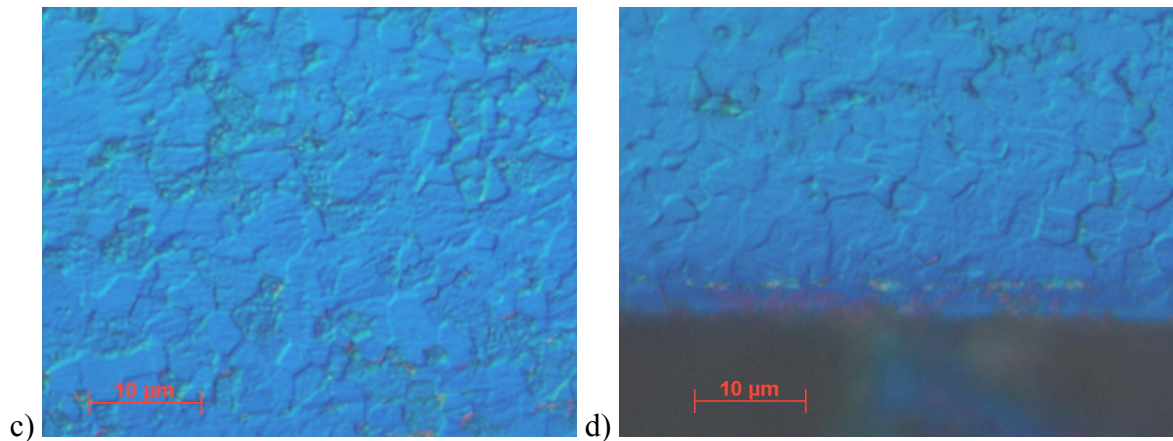


Abbildung 15: Gefüge von NiTi-Drähten nach Kurzzeitglühung bei 608°C; a) 10min, b) 15min, c) 20min und d) 30min.

4.3. Untersuchung der Oxidschichten nach der Kurzzeitglühung

4.3.1. Lichtmikroskopische Untersuchungen

Die Kurzzeitglühungen führen zu einer deutlichen Veränderung der optischen Erscheinung der NiTi-Drähte und Bleche. Die anfangs metallisch silbern glänzenden Oberflächen zeigten nach den Kurzzeitglühungen in Abhängigkeit von deren Temperatur und Dauer unterschiedliche Färbungen.

In Abbildung 16 sind Bilder von Drähten nach dem Glühen gezeigt. Die Oberflächenfärbung zeigt Blau-, Grün-, Gelb- und Rottöne. Wie in Abbildung 16 ebenfalls zu erkennen bildete sich bei jeder Glühbehandlung eine homogene Färbung jedes Drahtes über die gesamte Oberfläche aus. Die Färbungen wurden bei Wiederholung der Experimente reproduziert. Wie in Abbildung 16 am Beispiel der Drähte, die bei 552°C für 5min und 20min geglüht wurden, erkennbar ist können trotz unterschiedlichen Glühdauern ähnliche Oberflächenfärbungen auftreten.

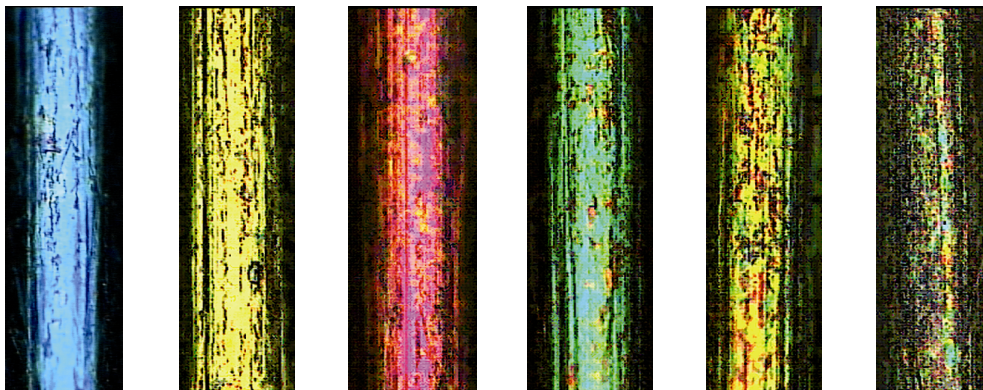


Abbildung 16: NiTi-Drähte mit unterschiedlicher Oberflächenfärbung nach der Kurzzeitglühung bei 552°C für 2min, 5min, 10min, 15min, 20min und 30min (von links).

Die Oberflächenfärbung der NiTi-Bleche entsprach für gleiche Glühparameter der Färbung der korrespondierenden NiTi-Drähte, was auf gleich Dicken der Oxidschichten auf den Drähten und den Blechen schließen lässt. Abweichungen zu den Drähten ergaben sich bei einigen Blechen in der Gleichmäßigkeit der Oberflächenfärbung. Einige der Bleche wiesen einen Gradienten im Farbverlauf auf (Abbildung 17).



Abbildung 17: NiTi-Bleche nach dem Glühen bei 540°C für 2min und 5min (von links), links ist ein leichter Farbgradient von orange zu gelb erkennbar.

4.3.2. REM-Untersuchungen an NiTi-Drähten und Blechen vor und nach den Kurzzeitglühungen

Die NiTi-Drähte im Ausgangszustand zeigten vor dem Glühen auf ihrer Oberfläche deutliche Spuren des Drahtziehprozesses. Eine Oxidschicht vom vorhergegangenen Geradeglühen war nicht vorhanden, wie in Abbildung 18 im Vergleich der SE- und RE-Bilder zu erkennen ist. Oxidische Partikel oder Bereiche würden im RE-Modus dunkel und im SE-Modus hell erscheinen. Zwischen den Aufnahmen im SE- und im RE-Modus ist aber kein Unterschied zu erkennen. Daraus lässt sich schließen, dass die Oxidschicht des Ausgangsmaterials vollständig entfernt worden ist. Gebräuchlich bei Zulieferern ist mechanisches Entfernen. Auf der Oberfläche befindet sich lediglich eine natürliche Oxidschicht, die zu dünn ist, um lokale Unterschiede im Kontrast zwischen SE- und RE-Modus zu erzeugen.

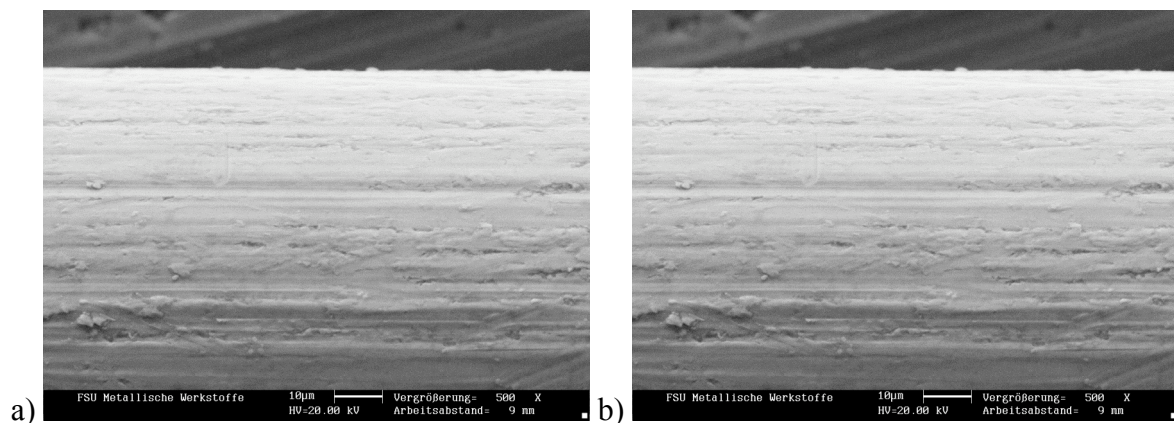


Abbildung 18: Oberfläche des ungeglühten NiTi-Drahtes; a) SE-Bild, b) RE-Bild.

Die NiTi-Drähte zeigten nach den Kurzzeitglühungen eine Oberfläche mit einigen Vertiefungen und Unebenheiten, wie sie auch beim Ausgangsmaterial vorhanden waren. Die Spuren des Drahtziehprozesses waren auch nach dem Glühen noch deutlich zu erkennen. In Abhängigkeit von der Glühdauer wurden keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Oberfläche der Drähte festgestellt. Wie in Abbildung 19 und Abbildung 20 gezeigt sind in den SE- und den RE-Bildern keine Unterschiede erkennbar. Aus dem geringen Kontrastunterschied der RE-Bilder kann geschlossen werden, dass die Oberfläche der Drähte gleichmäßig mit einer Oxidschicht überzogen ist. Der Unterschied zwischen den Aufnahmen im SE- und im RE-Modus nach den Kurzzeitglühungen, der sich erst bei der Glühung herausbildete (vgl. Abbildung 18), ist ebenfalls auf die Bildung einer dickeren Oxidschicht zurückzuführen. Die Oxidschicht ist augenscheinlich frei von Rissen und Abplatzungen.

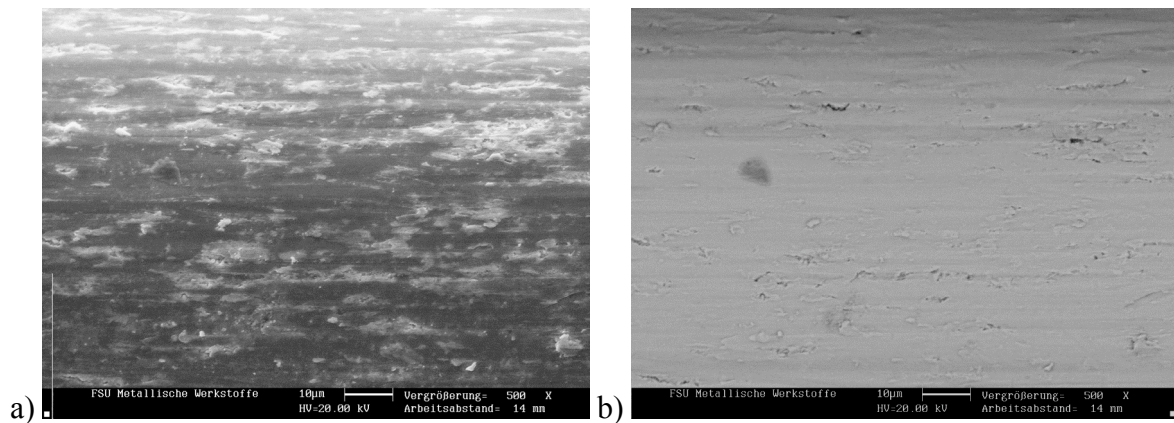


Abbildung 19: NiTi-Draht nach Glühung für 2min bei 540°C; a) SE-Bild; b) RE-Bild.

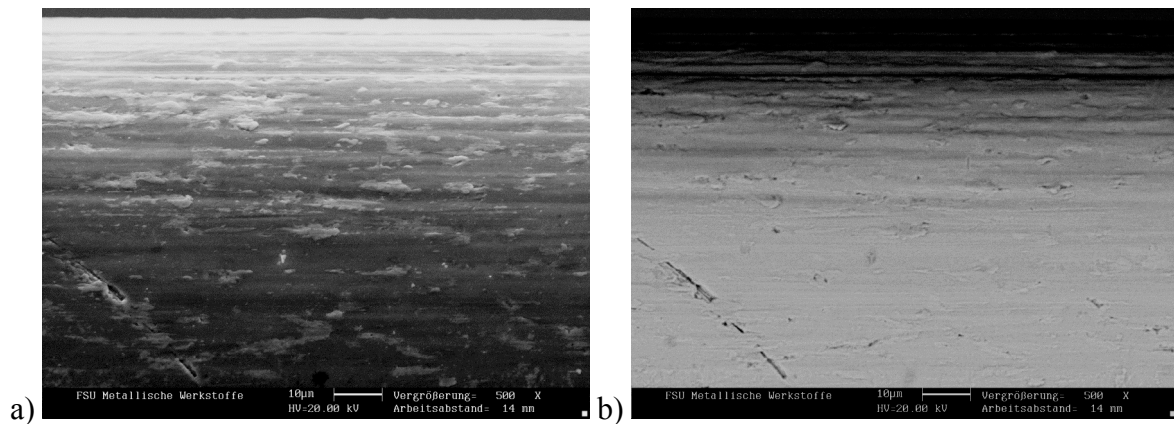


Abbildung 20: NiTi-Draht nach Glühung für 10min bei 540°C; a) SE-Bild; b) RE-Bild.

In Abbildung 21 ist die Oberfläche eines NiTi-Blechs nach der Oxidation für 10min bei 540°C gezeigt. Durch das vorangegangene Schleifen sind in der Oberfläche weniger Kratzer als in den kommerziell erworbenen NiTi-Drähten. Die Oxidschicht ist wie bei den Drähten augenscheinlich frei von Rissen und Abplatzungen.

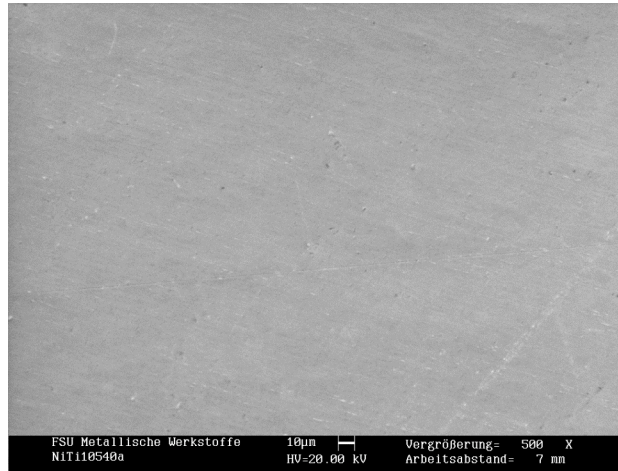
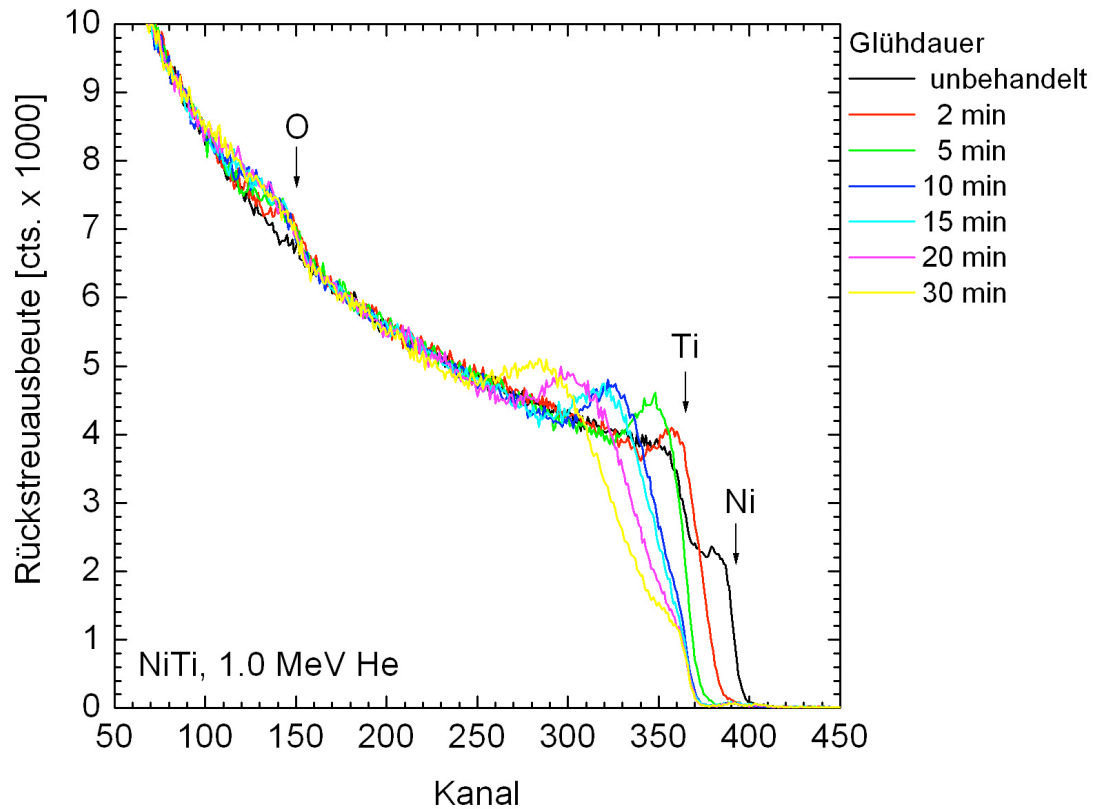


Abbildung 21: NiTi-Blech nach dem Glühen für 10min bei 540°C; die Oberfläche ist durch das Schleifen und Polieren glatter als die der Drähte (SE-Bild).

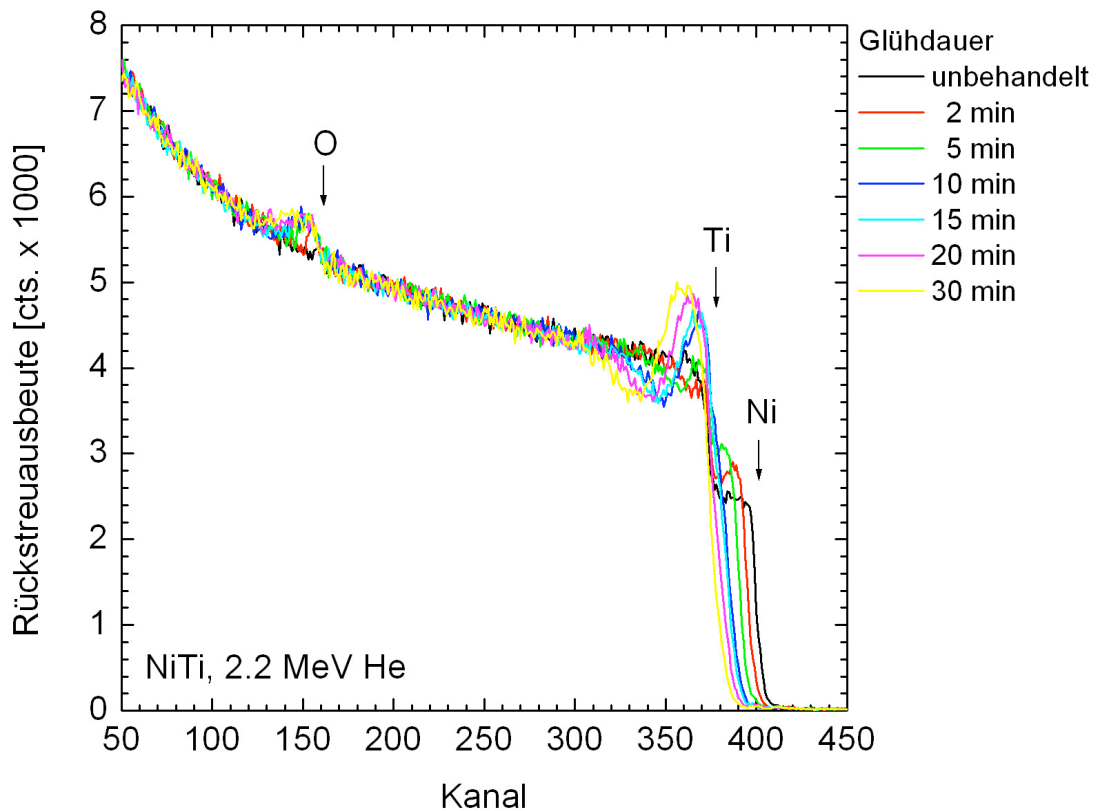
4.3.3. RBS-Messungen an den NiTi-Blechen

In Abbildung 22 sind die Rückstreuenspektren für die Untersuchungen mit 1,0MeV und mit 2,2MeV He Ionen dargestellt. Die Oberflächenkanäle von Sauerstoff, Ni und Ti sind jeweils durch Pfeile markiert.

Bei den geglühten Proben ist der Anstieg der Spektren im Bereich des Oberflächenkanals von Sauerstoff deutlich zu erkennen. Mit zunehmender Glühdauer verbreitert sich der Peak am Oberflächenkanal des Sauerstoffs zu niedrigeren Kanälen. Das zeigt, dass die Dicke der Oxidschicht zugenommen hat und Sauerstoff sich nun auch in einer gewissen Tiefe unter der Oberfläche befindet. Während am Oberflächenkanal von Ti bei allen untersuchten Proben eine Kante im Rückstreuenspektrum vorhanden ist, ist am Oberflächenkanal von Ni für zunehmende Glühdauer eine Verschiebung der Kante hin zu niedrigeren Kanälen zu verzeichnen. Ab einer Glühdauer von 5min ist lediglich noch ein niedriger Ni-Peak am Oberflächenkanal vorhanden (Abbildung 23). Die Gesamtkonzentration von Ni-Atomen an der Oberfläche der Proben entspricht der Fläche unter dem Ni-Peak und beträgt unabhängig von der Glühdauer $1,1 \pm 0,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.



a)



b)

Abbildung 22: Rückstreuenspektren der untersuchten NiTi-Bleche; a) mit 1,0MeV He-Ionen, mit besserer Tiefenauflösung; b) mit 2,2MeV He-Ionen mit besserer Massenauflösung; Oberflächenkanäle durch Pfeile markiert.

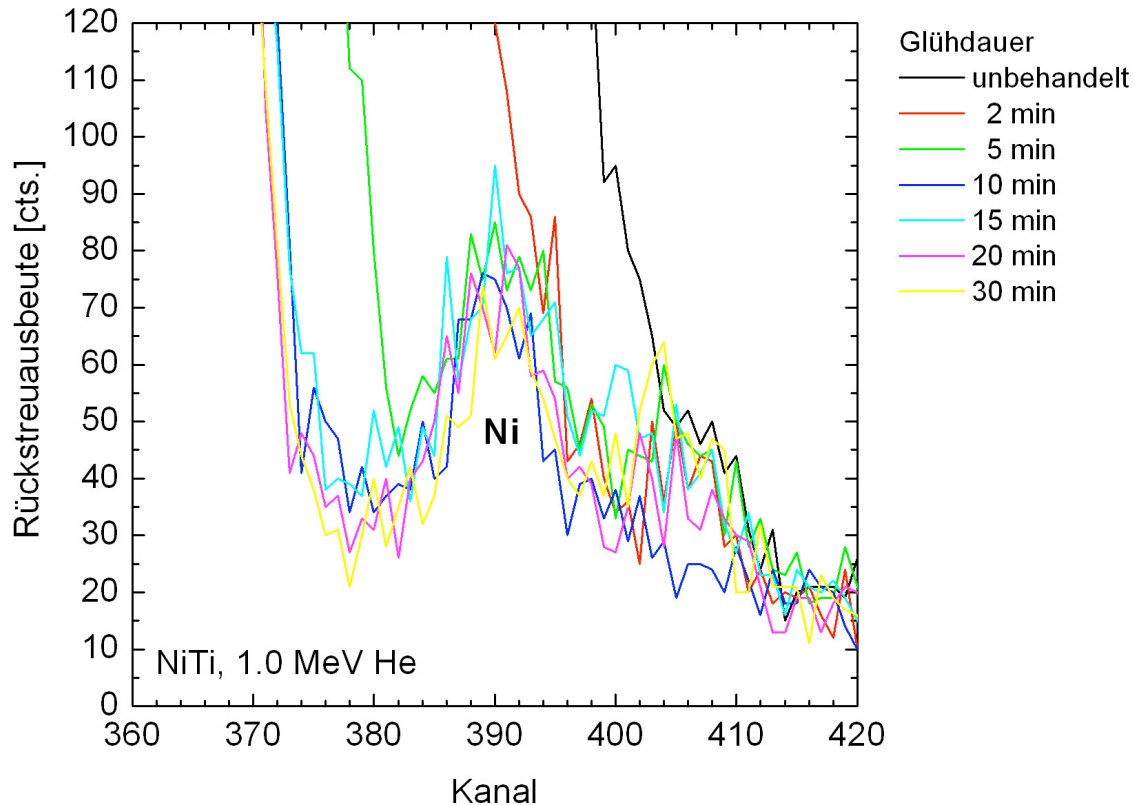


Abbildung 23: Ausschnitt aus den Rückstreuenspektren im Bereich des Oberflächenkanals von Ni; die Gesamtkonzentration an Ni-Atomen in der Oberfläche der Proben entspricht der Fläche unter dem Ni-Peak und ist nahezu konstant trotz Änderung der Glühdauer.

In Abbildung 24 sind die Konzentrationsprofile von Ni, Ti und Sauerstoff vor dem Glühen, nach 2min sowie nach 30min Glühdauer dargestellt. In Abbildung 24a ist deutlich zu erkennen, dass die Konzentration von Ni und Ti beim ungeglühten Blech bis kurz unter die Oberfläche konstant ist. Der Anteil von ca. 35at.% Sauerstoff an der Oberfläche der Probe deutet auf eine dünne Oxidschicht hin, die sich bei Raumtemperatur auf der Probe gebildet hat. Bereits nach einer Glühdauer von 2min ist die Dicke der Oxidschicht deutlich angestiegen. Gleichzeitig fällt die Konzentration von Ni an der Oberfläche auf einen Wert von ca. 3at.% deutlich ab. Unterhalb der Oxidschicht ist nach 2min Glühdauer eine Erhöhung der Ni-Konzentration auf ca. 65at.% zu erkennen.

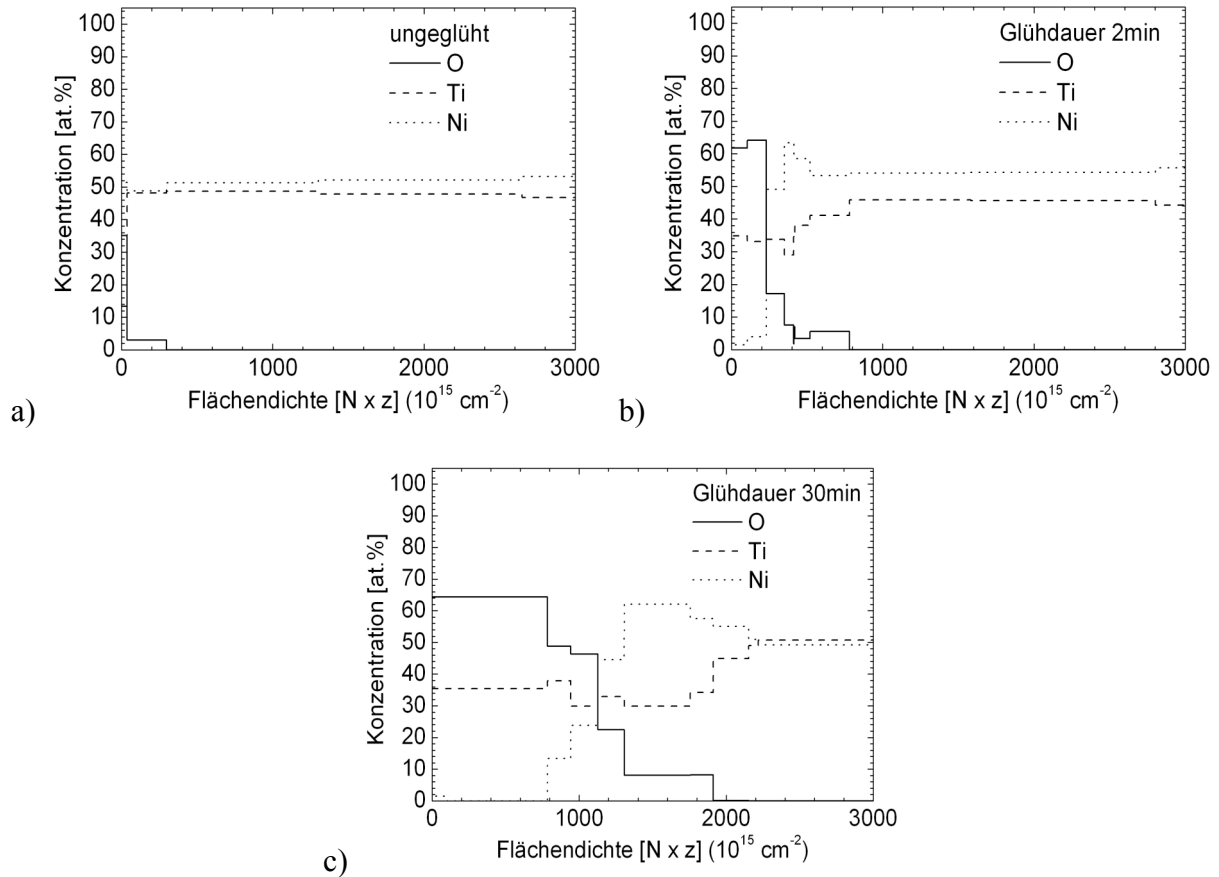


Abbildung 24: Zusammensetzung der Oberflächenschichten; a) ungeglühtes NiTi-Blech, b) NiTi-Blech nach dem Glühen für 2min bei 540°C , c) NiTi-Blech nach dem Glühen für 30min bei 540°C .

Nach 30min Glühdauer ist die Dicke der Oxidschicht weiter angestiegen. Die maximale Ni-Konzentration unterhalb der Oxidschicht beträgt aber unverändert ca. 65at.%. Die Dicke der Schicht mit Ni-Anreicherung ist aber deutlich breiter geworden. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Ti an der Oberfläche der Proben liegt nach allen Kurzzeitglühungen nahe bei 2:1. Innerhalb der Oxidschicht bildet sich bereits nach 2min Glühdauer ein Bereich aus, in dem kein Ni mehr nachgewiesen werden kann. Die Dicke dieses Ni-freien Bereiches innerhalb der Oxidschicht steigt mit zunehmender Glühdauer (Abbildung 24) an.

Zur Bestimmung der Tiefeninformation z aus der Flächendichte $N \cdot z$ wurde wie folgt aus der tetragonalen Kristallstruktur von Rutil mit den Gitterparametern der Einheitszelle $a = 0,45937\text{nm}$, $c = 0,29618\text{nm}$, der Wiederholeinheit $w = 2$ und der Anzahl der Atome in der Verbindung $d = 3$ mittels Gleichung 3 die atomare Dichte N zu $\sim 9,6 \cdot 10^{22}/\text{cm}^3$ berechnet [121, 122].

$$N = \left(\frac{w \cdot d}{a^2 \cdot c} \right)$$

Gleichung 3

In Abbildung 25 sind die berechneten Dicken der Oxidschichten in Abhängigkeit von der Glühdauer aufgetragen. Die Flächendichte ist als Vergleich an der zweiten Y-Achse dargestellt. Die Dickenzunahme mit der Zeit wurde durch ein parabolisches Wachstumsgesetz, wie es sich bei diffusionskontrollierter Verzunderung ergibt, gefittet. Die Korrelation liegt bei $R^2 = 0,98$. Die Dicke der natürlichen Oxidschicht liegt unterhalb der Auflösungsgrenze der RBS-Messungen von ca. 10nm. Bereits nach 2min Glühdauer ist die Dicke der Oxidschicht auf ca. 28nm angestiegen. Nach 30min Glühdauer wird eine Dicke der Oxidschicht von ca. 130nm erreicht.

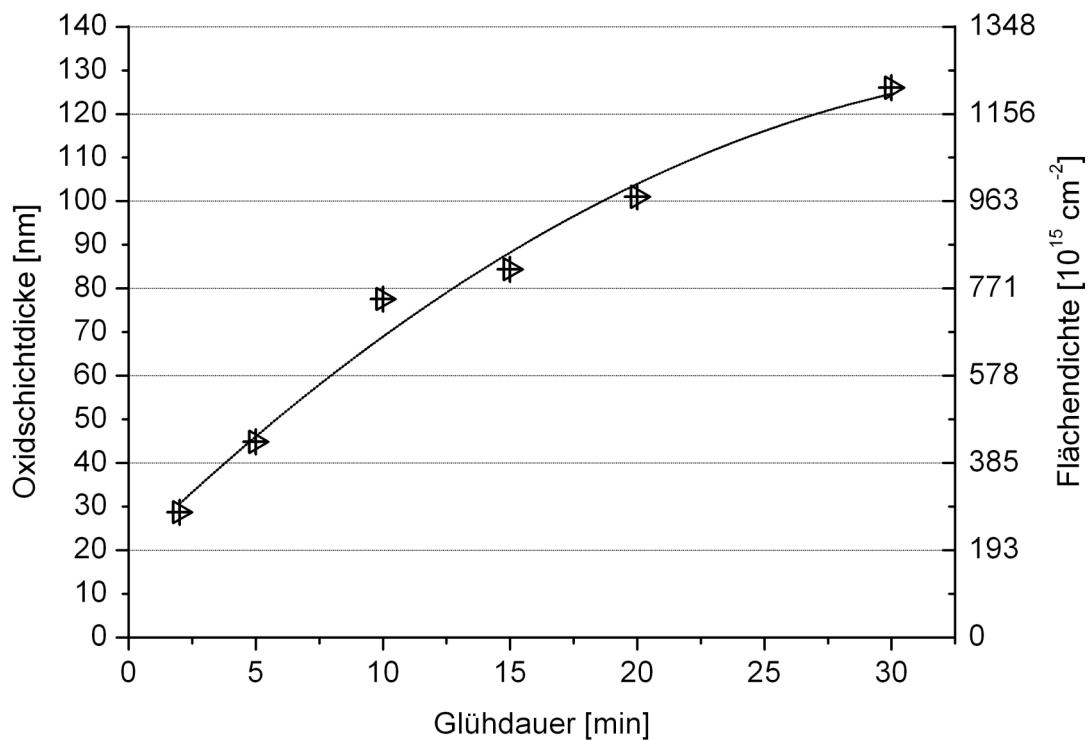


Abbildung 25: Berechnete Dicken der Oxidschichten in Abhängigkeit von der Glühdauer und parabolische Ausgleichskurve.

4.3.4. RRBS-Messungen an den NiTi-Bleichen

Die RRBS-Messungen wurden an dem NiTi-Blech durchgeführt, das 30min bei 540°C geglüht worden war. Wie in Abbildung 26 zu erkennen, konnte mit RRBS im Rückstreupektrum im Bereich des Oberflächenkanals von Sauerstoff eine wesentlich höhere Ausbeute an rückgestreuten Ionen erreicht werden als mit RBS. Die Resonanz von ^{16}O konnte erfolgreich bei Energien zwischen ca. 3000keV und 3100keV [118] angeregt werden. Die Änderung des Rückstreupektrums im Bereich des Oberflächenkanals von Sauerstoff in Abhängigkeit von der Energie der eingestrahlten Ionen ist in Abbildung 26 als Ausschnitt vergrößert gezeigt. Die Resonanz des Sauerstoffs wird im Energiebereich von 3008keV bis 3083keV deutlich angeregt. Das Maximum der Ausbeute liegt bei einer Ionenenergie von 3043keV.

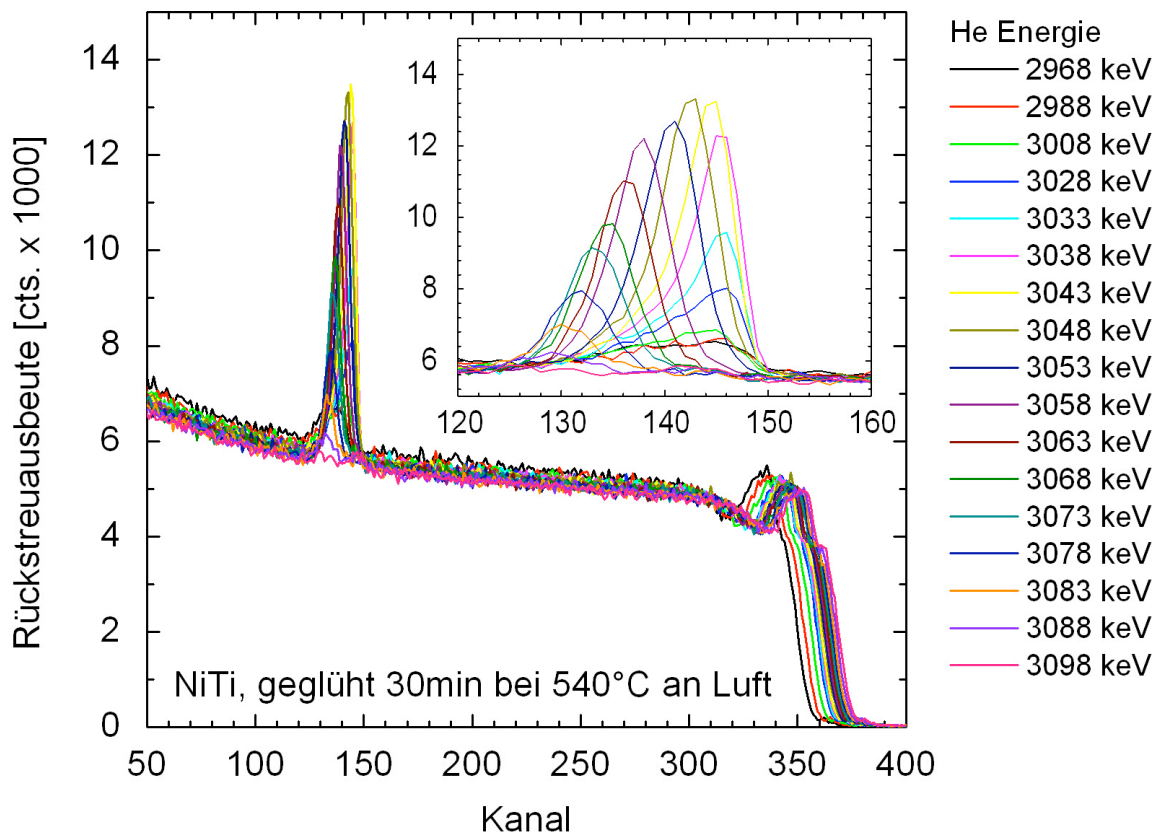


Abbildung 26: RRBS Rückstreupektrum mit Erhöhung der Ausbeute im Bereich des Oberflächenkanals von Sauerstoff durch die ^{16}O Resonanz, der Ausschnitt zeigt den Bereich um den Oberflächenkanal von Sauerstoff.

Das aus den RRBS-Messungen bestimmte Konzentrationsprofil des Sauerstoffs ist in Abbildung 27 zusammen mit dem aus den RBS-Messungen bestimmten aufgetragen. Die Profile stimmen in guter Näherung überein. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass die Proben außer Sauerstoff keine signifikanten Mengen an anderen leichten Elementen enthalten. Dementsprechend sind der Nachweis und die Quantifizierung von Sauerstoff durch RBS-Messungen bei den vorliegenden Proben gut möglich.

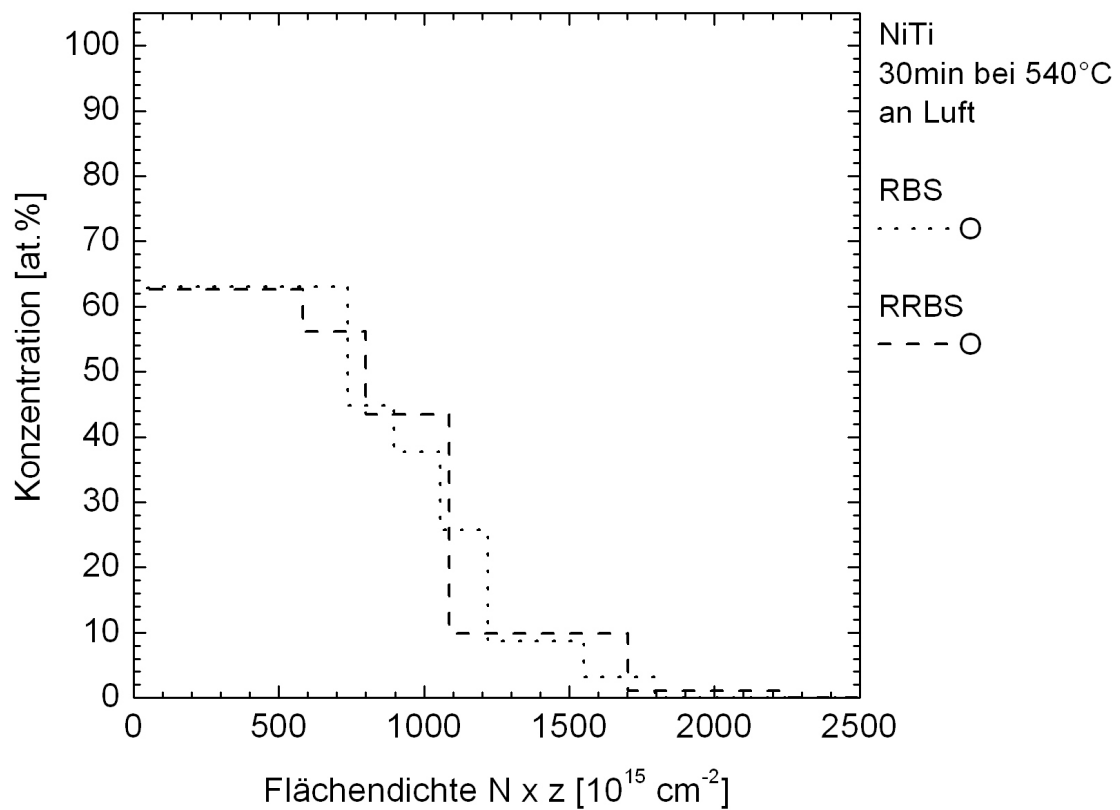


Abbildung 27: Vergleich der Sauerstoffkonzentrationsprofile die aus den RBS- und RRBS-Messungen berechnet wurden.

4.4. REM-Untersuchungen an verformten NiTi-Proben

Die Untersuchungen der NiTi-Drähte konnten mit der Dehnvorrichtung *in-situ* ohne weitere Schwierigkeiten durchgeführt werden. Während der Versuche kam es zu keinen Drahtbrüchen.

4.4.1. REM-Untersuchungen an einem gezielt beschädigten NiTi-Blech/ Identifizierbarkeit von Rissen

Wie in Abschnitt 2.3 dargestellt, gibt es bisher keine Veröffentlichungen, die im Zusammenhang mit Kurzzeitglühungen die Nachweisbarkeit von Rissen in der Oxidschicht von NiTi untersuchen bzw. entsprechende Schäden beschreiben.

In Abbildung 28 ist die Oberfläche eines NiTi-Blechs mit einem gezielt eingebrachten Kratzer gezeigt. Sowohl im SE-Bild (Abbildung 28a) als auch im RE-Bild (Abbildung 28b) ist der großflächige Kratzer deutlich zu erkennen. Im RE-Bild erscheint das freigelegte NiTi im Bereich des Kratzers deutlich heller, was auf die höhere Rückstreuелеlektronenausbeute von NiTi im Vergleich zur umliegenden Oxidschicht zurückzuführen ist.

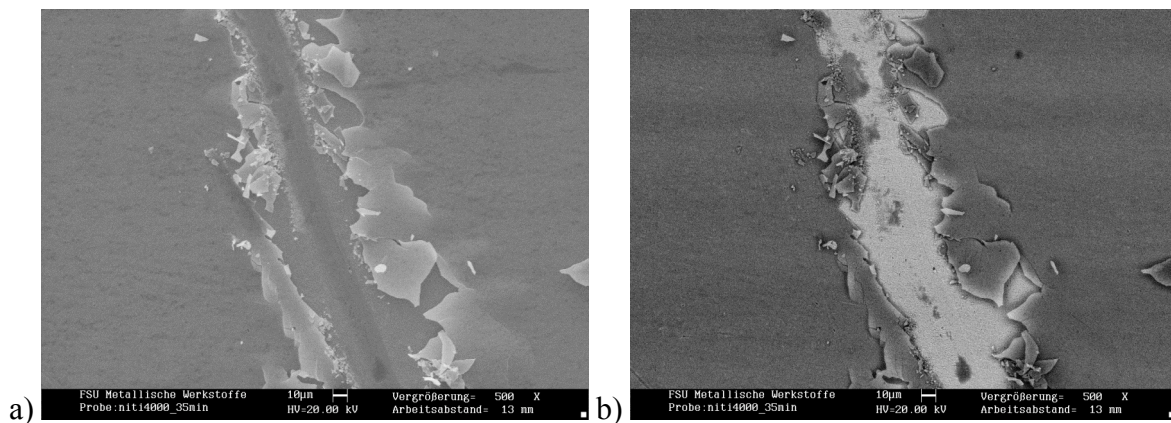


Abbildung 28: NiTi-Blech nach Glühung für 30min bei 540°C mit gezielt in die Oberfläche eingebrachtem Kratzer; a) SE-Bild, NiTi und Oxid haben ähnliche Helligkeit, b) RE-Bild, das unterliegende NiTi erscheint im Vergleich zum Oxid heller.

Da aber auch mit kleineren Schäden wie z.B. Rissen zu rechnen war, wurde im Bereich um den Kratzer nach feinen Rissen in der Oxidschicht gesucht. In Abbildung 29 ist ein Ausschnitt aus Abbildung 28 dargestellt. Im SE-Bild (Abbildung 29a) ist ein Riss in der Oxidschicht mit

Pfeilen markiert. Im SE-Bild sind in der Umgebung des Risses keine anderen Schädigungen zu erkennen. Aufgrund dieses Ergebnisses könnte die Oxidschicht in diesem Bereich abgesehen von dem sichtbaren Riss als frei von anderen Schäden interpretiert werden. Durch die RE-Bilder wurde diese Annahme zunächst unterstützt. Weitere Untersuchungen mit geänderter Kollektorspannung und Strahlstrom haben anschließend ergeben, dass die Oxidschicht im Bereich des Defektes von feinen Rissen durchzogen ist (Abbildung 29b). Um die feinen Risse abbilden zu können, müssen insbesondere die Kollektorspannung des RE-Detektors und der Strahlstrom möglichst hoch gewählt werden. Dadurch wird eine größere Anzahl an rückgestreuten Elektronen erhalten. Die Untersuchungen zeigen, dass zum Nachweis von Schäden in Oxidschichtschichten auf NiTi gezielte Anpassungen der Geräteparameter notwendig sind. Andersfalls besteht die Gefahr, dass beschädigte Bereiche der Oxidschichten als schadensfrei eingestuft werden.

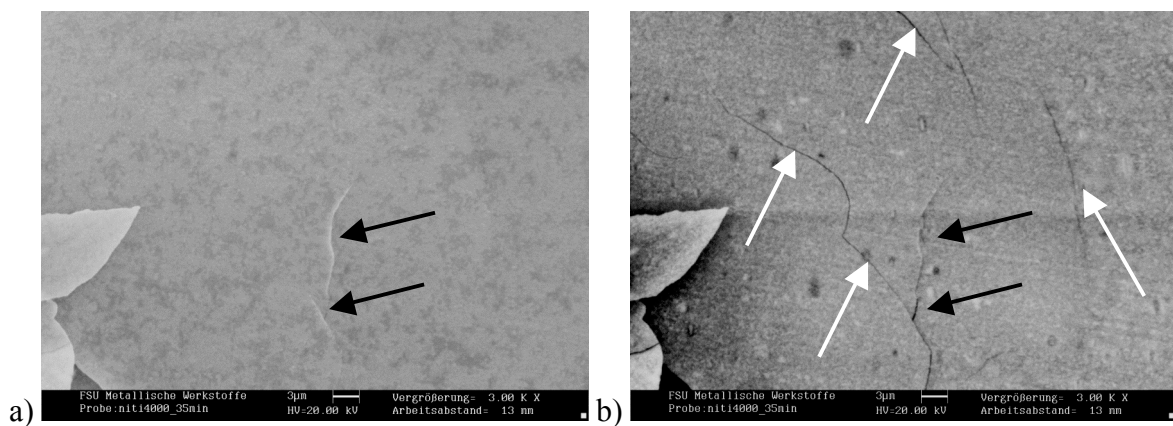


Abbildung 29: Vergrößerter Ausschnitt des NiTi-Blechs aus Abbildung 28; a) SE-Bild, nur ein Riss (schwarze Pfeile) in der Oxidschicht ist zu erkennen, b) RE-Bild mit hoher Kollektorspannung und Strahlstrom, im Vergleich zum SE-Bild sind weitere feine Risse sichtbar (weiße Pfeile).

Die weiteren Untersuchungen der Oberflächen der verformten NiTi-Drähte wurden aufgrund der besseren Identifizierbarkeit feiner Rissen hauptsächlich im RE-Modus mit hoher Kollektorspannung des RE-Detektors und hohem Strahlstrom durchgeführt.

4.4.2. Verhalten der Oxidschichten unter Zugbelastung

Die Untersuchungen zur Stabilität der Oxidschichten auf NiTi unter mechanischer Belastung wurden an den Drähten durchgeführt, die bei 540°C gegläht worden waren. Die Dicken der Oxidschichten entsprechen denen, die in den RBS-Messungen an den Blechen bestimmt wurden.

In Abbildung 30 ist ein NiTi-Draht vor und während der Zugbelastung gezeigt. Im unbelasteten Zustand ist die Oxidschicht des Drahtes frei von Rissen (Abbildung 30a). Bei Aufbringen der Zugspannung entstehen zunächst an einigen Stellen des Drahtes Risse quer zur Drahtachse (Abbildung 30b), während andere Bereiche unbeschädigt bleiben. Der Abstand zwischen den Rissen ist nicht konstant.

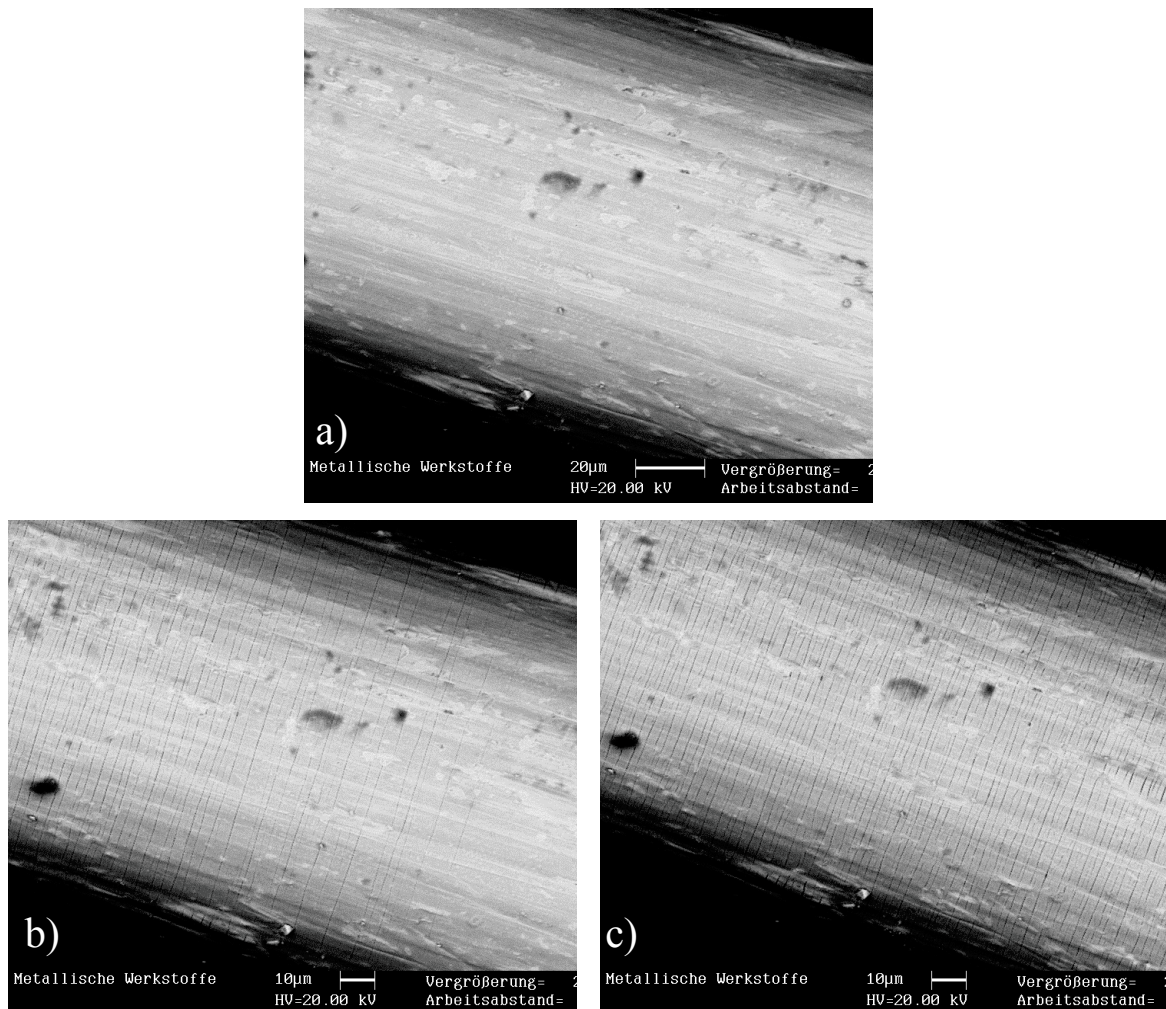


Abbildung 30: REM-RE-Bilder eines NiTi-Drahtes; a) Ausgangszustand, b) gedehnt, lokal sind Risse quer zur Drahtachse zu erkennen, c) Draht weiter gedehnt, die ganze Oberfläche zeigt Risse quer zur Drahtachse.

Bei Steigerung der Gesamtdehnung entstehen über die ganze Drahtoberfläche Risse quer zur Drahtachse (im Folgenden als Querrisse bezeichnet) mit etwa gleichmäßigen Abständen zu einander (Abbildung 30c). Die Querrisse wurden unabhängig von der Dicke der Oxidschicht bei allen gedehnten Drähten gefunden. Eine Ausnahme bilden lediglich die Drähte, die für 2min bei 540°C gegläht wurden. Bei diesen Drähten wurden zwar auch Querrisse beobachtet, diese umrunden aber nicht den gesamten Draht (Abbildung 31). In Abbildung 31 ist zusätzlich zu erkennen, wie sich die Querrisse in der Oberfläche der Drähte bei Entlastung verändern. Während die Querrisse unter Zugspannung im REM identifiziert werden können, sind sie nach dem Entlasten der Drähte mittels REM trotz Optimierung der Geräteparameter nicht mehr detektierbar.

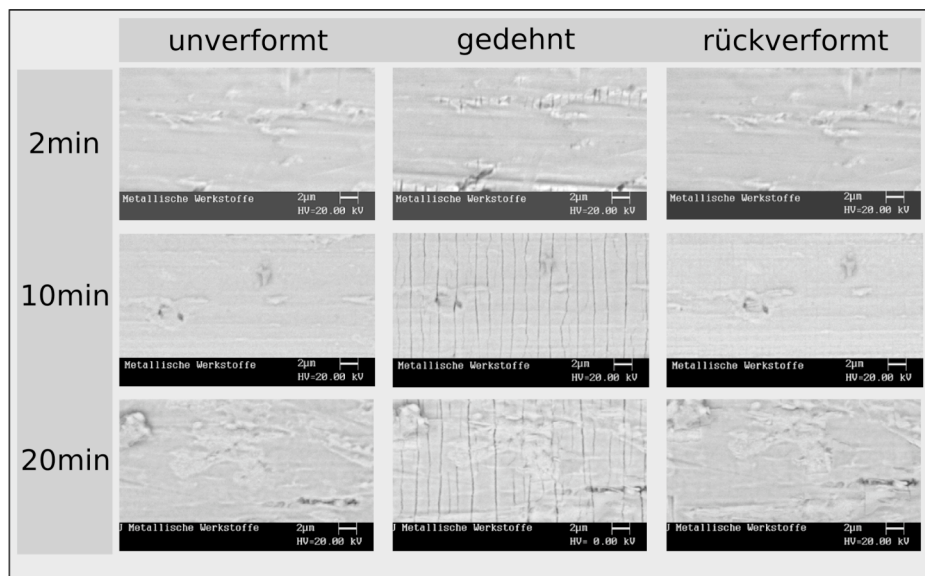


Abbildung 31: REM-RE-Bilder der NiTi-Drähte (Drahtachse horizontal), die bei 540°C für 2min, 10min und 20min gegläht wurden; für jeden Draht ist eine charakteristische Stelle vor dem Aufbringen der Dehnung (unverformt), während der Dehnung (gedehnt) und nach dem Entlasten (rückverformt) gezeigt.

Ab einer Glühdauer von 15min waren zusätzlich zu den Querrissen auch Risse parallel zur Zugrichtung entstanden (im Folgenden als Längsrisse bezeichnet). Die Längsrisse sind in Abbildung 32 zu erkennen und durch weiße Kreise markiert. Der Draht wurde 20min bei 540°C gegläht. Bei gleichzeitigem Auftreten von Quer- und Längsrissen waren an einigen Stellen der Oberfläche Abplatzungen der Oxidschicht entstanden. Diese sind in Abbildung 32 durch schwarze Kreise markiert und sind sowohl im gedehnten als auch im entlasteten Zustand sichtbar. Nach dem Entlasten des Drahtes sind die Querrisse im REM nicht mehr zu erkennen. Im Gegensatz dazu werden einige der Längsrisse bei Entlastung der Drähte breiter.

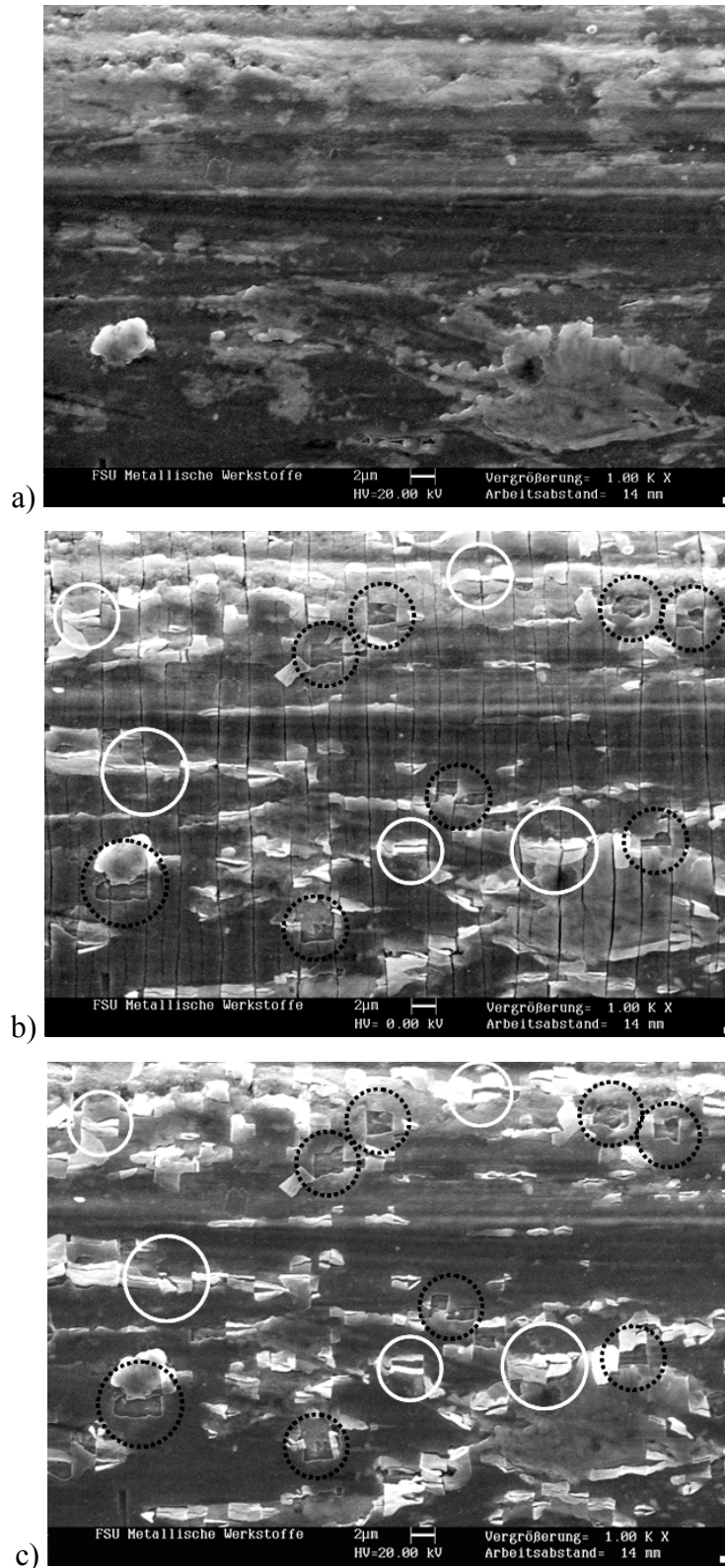


Abbildung 32: REM-Bild des NiTi-Drahtes (Drahtachse horizontal), der für 20min bei 540°C gegläht wurde; a) ungedehnter Zustand, b) ca. 8% Dehnung, Querrisse, Längsrisse (weiße Kreise) und Abplatzungen (schwarze Kreise) sind entstanden, c) Draht im entlasteten Zustand, die Querrisse schließen sich, die Längsrisse bleiben sichtbar und werden teilweise breiter.

5. Diskussion

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass Kurzzeitglühungen von NiTi an Luft sowohl die Umwandlungscharakteristik und die A_f -Temperatur als auch die Eigenschaften der Oxidschichten unter mechanischer Belastung verändern. Die Auswirkungen sind so erheblich, dass eine deutliche Veränderung der strukturellen (Formgedächtnis/ Pseudoelastizität) und der funktionellen Eigenschaften (Bioverträglichkeit) des Materials zu erwarten ist.

5.1. Einfluss von Rekristallisation, Erholung und Ausscheidungsprozessen während der Kurzzeitglühungen auf A_f -Temperatur und Umwandlungscharakteristik

Änderungen der Umwandlungscharakteristik und der A_f -Temperatur durch Kurzzeitglühung können, wie in Abschnitt 2.1 dargestellt, durch Reduzierung der Defektdichte aufgrund von Erholungs- und/ oder Rekristallisationsprozessen oder durch Änderung des Ni-Gehaltes der Matrix aufgrund von Ausscheidungsbildung verursacht werden. Der Einfluss jedes einzelnen Prozesses ist schwer von den anderen zu separieren, da sie parallel auftreten können. Im Folgenden wird zunächst diskutiert, in welchem Temperaturbereich bei NiTi Erholung, Rekristallisation und Ausscheidungsprozesse ablaufen.

5.1.1. Mögliche Prozesse während der Kurzzeitglühung

In der Literatur sind die Einflüsse von Wärmebehandlungen auf die A_f -Temperatur und die Umwandlungscharakteristik fast ausschließlich im Zusammenhang mit lösungsgeglühtem Material untersucht. Durch das Lösungsglühen oberhalb von 800°C werden eventuell vorhandene Ausscheidungen aufgelöst. Falls das Material zuvor einer Kaltumformung unterzogen worden war, finden Erholung und Rekristallisation während des Lösungsglühens statt. Eine Änderung der Eigenschaften kann im Anschluss an ein Lösungsglühen nur über Bildung von Ausscheidungsphasen erreicht werden.

Das in dieser Arbeit untersuchte Material war analog zum Herstellungsweg von medizinischen Implantaten nach der Herstellung durch einen Drahtziehprozess nicht lösungsgeglüht worden. Aufgrund der deshalb noch erhöhten Defektdichte im Material

können im Vergleich zu anderen Untersuchungen hier bei Wärmebehandlung nicht nur Keimbildung, Wachstum oder Rücklösung von Ausscheidungen, sondern auch Erholung und Rekristallisation stattfinden. Diese Prozesse haben aufgrund ihres Einflusses auf die Defektdichte Auswirkungen auf die A_T -Temperatur und auf die Umwandlungscharakteristik.

Wie in Abschnitt 2.1.3 dargestellt, findet Erholung bzw. Rekristallisation bei Ti-reichem NiTi ab einer Wärmebehandlungstemperatur von 400°C bzw. 500°C statt [22]. Bei einer Ni-reichen Ni-Ti-Legierung, ähnlich der in der vorliegenden Arbeit verwendeten, führt eine Wärmebehandlungstemperatur von 400°C zu fein verteilten Ausscheidungen und bei 500°C zu gröberen Ausscheidungen. Bei 600°C werden keine Ausscheidungen gebildet [22].

Die Gefügeuntersuchungen zeigen, dass das Geradeglühen beim Hersteller nicht zur Rekristallisation des Materials führt. Dies ist durch zu geringe Temperaturen bei der Behandlung und/ oder durch Unterschreiten der Inkubationszeit für die Keimbildung der Rekristallisation zu erklären. Erholungsprozesse können bei thermischer Aktivierung im Gegensatz zu Rekristallisation und Ausscheidungsbildung ohne Zeitverzögerung ablaufen, da keine Keimbildung mit Inkubationszeit notwendig ist [43]. Aufgrund des gleichen Temperaturbereichs des Geradeglühens und der anschließenden Kurzzeitglühungen werden Erholungsvorgänge bereits beim Geradeglühen ablaufen. Da in der Literatur schon bei 400°C Erholungsvorgänge bei NiTi gefunden wurden, besteht kein Zweifel, dass auch beim Geradeglühen bei Temperaturen zwischen 450°C und 550°C Erholungsvorgänge ablaufen.

Das Einsetzen der Rekristallisation in Abhängigkeit von der Temperatur sowie der Glühdauer wurde anhand der Gefügeuntersuchungen genau eingegrenzt. Im Gegensatz zu [22] fand bei dem in dieser Arbeit untersuchten Material bei 500°C noch keine Rekristallisation statt. Erst bei 563°C begann die Rekristallisation, was an neu gebildeten Körnern im Verformungsgefüge eindeutig zu erkennen war. Die notwendige Glühdauer für das Einsetzen der Rekristallisation sank mit steigender Temperatur auf 10min bei 608°C ab. Die Erhöhung der Rekristallisationstemperatur im Vergleich zu [22] steht im Zusammenhang mit den Ni-reichen Ausscheidungen, die sich bereits bei 400°C im untersuchten Material bilden können [22, 123]. Sowohl Erholung als auch Rekristallisation können durch vorhandene Ausscheidungen behindert oder aufgehalten, Rekristallisation u.U. auch gefördert werden [124]. Beim vorliegenden Material kommt es zu einer Erhöhung der notwendigen Temperatur für Erholung und Rekristallisation, da die Ausscheidungen die Bewegung und Umordnung von Versetzungen behindern [20].

Zum Verständnis der Änderung der Materialeigenschaften durch die Kurzzeitglühungen sind sowohl Erholung, Rekristallisation als auch Wachstum, Rücklösung und Änderung der

Teilchendichte von Ni-reichen Ausscheidungen zu berücksichtigen. Bei der Diskussion muss sowohl die Entwicklung der A_f -Temperatur als auch die Entwicklung der Umwandlungscharakteristik berücksichtigt werden, um die Zusammenhänge konsistent aufzuschlüsseln.

Der Effekt der einmaligen Erhöhung der A_f -Temperatur wie in [37] beschrieben kommt als Teilaspekt nicht in Betracht, da auch nach mehrmaligem Messen und damit nach mehrmaligem Durchlaufen des Umwandlungszyklus mittels BFR Test die A_f -Temperaturen der verschiedenen Drähte konstant blieben. Falls es durch die Kaltumformung zu einer einmaligen Erhöhung der A_f -Temperatur gekommen ist, wurde dieser Effekt bereits beim Geradeglühen wieder aufgehoben.

5.1.2. Änderung der A_f -Temperatur durch Kurzzeitglühung

Die beim Glühen ablaufenden Prozesse und die damit einhergehende Änderung der A_f -Temperatur werden im Folgenden ausgehend von der niedrigsten Glühtemperatur diskutiert. Bei den Kurzzeitglühungen des Ausgangsmaterials, in dem wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben bereits Ni-reiche Ausscheidungen durch das Geradeglühen zwischen 450°C und 550°C erzeugt worden sind, kommt es bis ca. 500°C durch weiteres Wachstum der Ausscheidungen zu einer Abnahme der Ni-Konzentration in der NiTi Matrix und damit zum Ansteigen der A_f -Temperatur. Für zunehmende Haltedauer bei Glühtemperaturen unterhalb von ca. 500°C steigen, wie in Abbildung 33 erkennbar, die A_f -Temperaturen weiter an. Erholungsprozesse, die die A_f -Temperatur ebenfalls nach oben verschieben könnten, sind hier weitgehend bereits abgelaufen, da das Geradeglühen beim Hersteller im selben Temperaturbereich durchgeführt wurde [44]. Ein Einfluss durch Rekristallisation des Materials kann aufgrund der Gefügeuntersuchungen in diesem Temperaturbereich ausgeschlossen werden.

Oberhalb von ca. 500°C kommt es bei allen Haltezeiten zum Absinken der A_f -Temperaturen. Das Absinken von A_f wird wie in [22] beschrieben durch Rücklösung von Ausscheidungen verursacht. In [22] wurde ein Teil des Phasendiagramms mit der NiTi-Phase und der metastabilen Ni_4Ti_3 -Phase vorgeschlagen. Mit zunehmender Glühtemperatur werden die Ausscheidungen immer weiter zurück gelöst, bis der Gleichgewichtsvolumenanteil für die entsprechende Temperatur erreicht ist. Zwischen 540°C und 550°C liegt die Temperatur, bei der der Gleichgewichtsvolumenanteil der Ausscheidungen, die während des Geradeglühens gebildet wurden, nicht verändert wird. Das spricht dafür, dass das Geradeglühen beim Herstellen zwischen 540°C und 550°C durchgeführt wurde. Die A_f -Temperatur bleibt hier für alle Glühdauern etwa bei der des ungeglühten Drahtes. Mit weiterer Erhöhung der

Glühtemperatur beginnt das Rücklösen der im Ausgangsmaterial enthaltenen Ausscheidungen, die A_f -Temperatur sinkt infolgedessen unter die des Ausgangsmaterials ab. Dies gilt jedoch nur für die Glühdauern von 2min und 10min, da bei längeren Glühdauern andere Effekte eine Rolle spielen.

Für die Glühdauer von 30min oberhalb von 550°C wird die A_f -Temperatur des Ausgangsmaterials nicht unterschritten wie bei den kürzeren Glühdauern, sondern es kommt zum Ansteigen der A_f -Temperatur. Die Ursache ist das Einsetzen der Rekristallisation, was durch die Gefügeuntersuchungen für genau 563°C bei 30min Glühdauer nachgewiesen wurde. Dass die Rekristallisation nicht bereits nach einer Glühdauer von 10min oder bei geringeren Temperaturen stattfindet, liegt an den im Material vorhandenen Ausscheidungen. Erst durch eine Veränderung der Teilchendichte aufgrund des Rücklösens der Ausscheidungen kann die Rekristallisation ablaufen. Für die Glühdauer von 2min und 10min ist die Haltedauer zunächst zu kurz, um die Teilchendichte der Ausscheidungen ausreichend zu verändern, oder um die Inkubationszeit für rekristallisierende Körner zu erreichen. Bei 608°C ist die Glühdauer von 10min ausreichend, um Rekristallisationsprozesse im Material zu starten. Bei diesen Bedingungen kommt es genau wie beim Einsetzen der Rekristallisation bei der Glühdauer von 30min zu einem erneuten Anstieg der A_f -Temperatur. Aus dem Verhalten der A_f -Temperaturen lässt sich der Ausschnitt aus dem Phasendiagramm mit der NiTi-Phase und der metastabilen Ni_4Ti_3 -Phase abschätzen (Abbildung 33). Dieses ist dem ebenfalls abgeschätzten Phasendiagramm in [22] ähnlich.

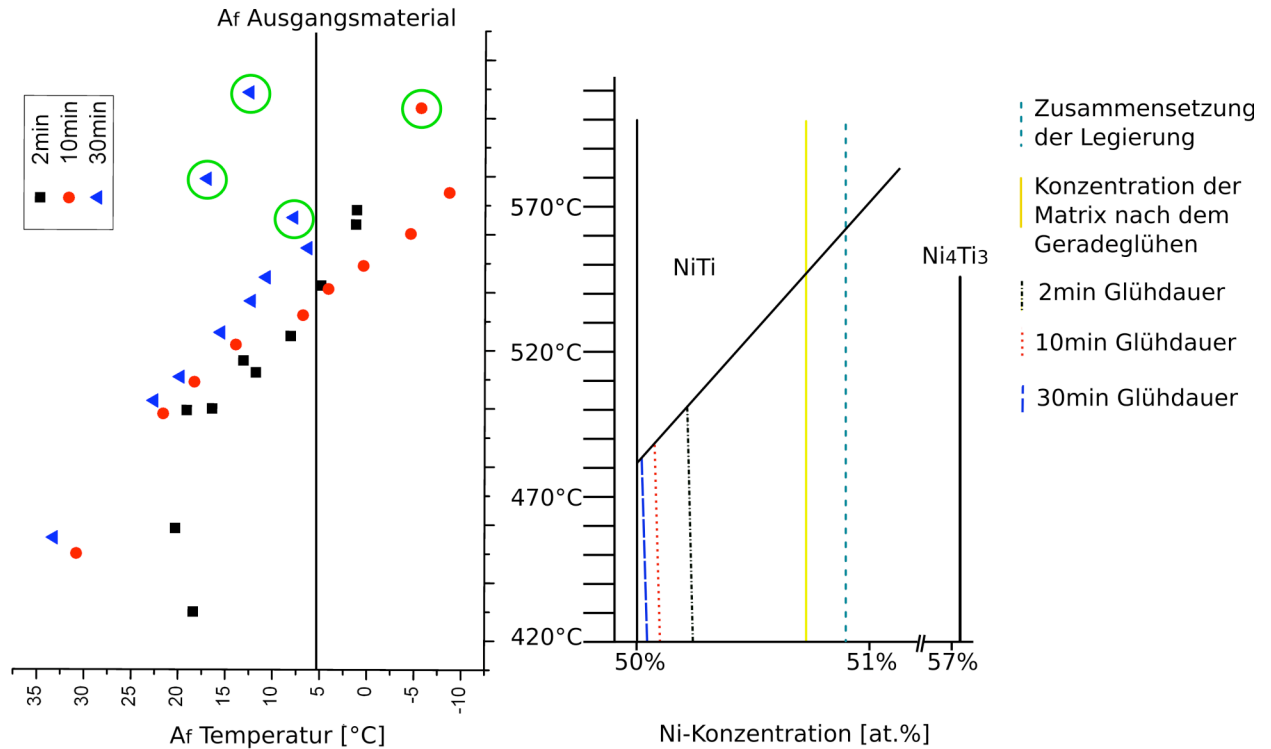


Abbildung 33: Experimentell bestimmte A_f -Temperaturen in Abhängigkeit der Dauer und der Temperatur der Kurzzeitglühungen, A_f -Temperaturen mit Einfluss von Rekristallisation sind durch grüne Kreise markiert, exakt für diese Werte beginnt der Wiederanstieg der A_f -Temperaturen; (rechts) konstruiertes Phasendiagramm mit NiTi und Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen.

Die generelle Möglichkeit der Bildung von Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen im Temperaturbereich um 400°C wurde in der Literatur ebenso nachgewiesen [32, 33, 44] wie das Rücklösen von Ausscheidungen bei einer Temperatur von 550°C innerhalb von lediglich 10min mit einer einhergehenden Absenkung der A_f -Temperatur um mehr als 40K [32, 33].

Das Verhalten der A_f -Temperatur für Glühungen von 2min und 10min ist damit konsistent beschrieben, jedoch zeigt A_f nach 30min Kurzzeitglühung im Temperaturbereich zwischen 520°C und 550°C eine Abweichung noch oben, die nicht durch das Einstellen der Gleichgewichtskonzentration zu erklären ist. Eine mögliche Ursache wären weitere Erholungsvorgänge, die mit Zunahme der Glühdauer und fortschreitendem Rücklösen von Ausscheidungen weiter ablaufen könnten und die A_f -Temperatur zu höheren Werten verschieben.

5.1.3. Änderung der Umwandlungscharakteristik durch Kurzzeitglühung

Die Diskussion der Änderung der A_f -Temperatur durch die Kurzzeitglühungen lässt sich konsistent auf die Entwicklung der Umwandlungscharakteristik durch die Kurzzeitglühungen übertragen. Das Ausgangsmaterial zeigt eine Umwandlung mit drei annähernd linearen Bereichen, deren Ursache entweder eine stufenweise und überlagerte Martensit zu R-Phase und R-Phase zu Austenit Umwandlung oder eine lokal unterschiedlich ablaufende und überlagerte Martensit zu Austenit Umwandlung sein kann. Beide Varianten können sowohl durch Ausscheidungen als auch durch eine hohe Defektdichte im Material verursacht werden. Aufgrund der hohen Auflösung sowohl der Temperatur als auch der Position der Drähte beim angewendeten BFR Test können die Anteile der einzelnen Bereiche an der gesamten Rückverformung ausgewertet werden. Beim ungeglühten Material ergibt die Abschätzung des Anteils von Bereich II an der gesamten Rückverformung einen Wert von ca. 25% (Abbildung 34) und ist damit zu hoch, um nur durch die R-Phase zu Austenit Umwandlung verursacht zu werden.

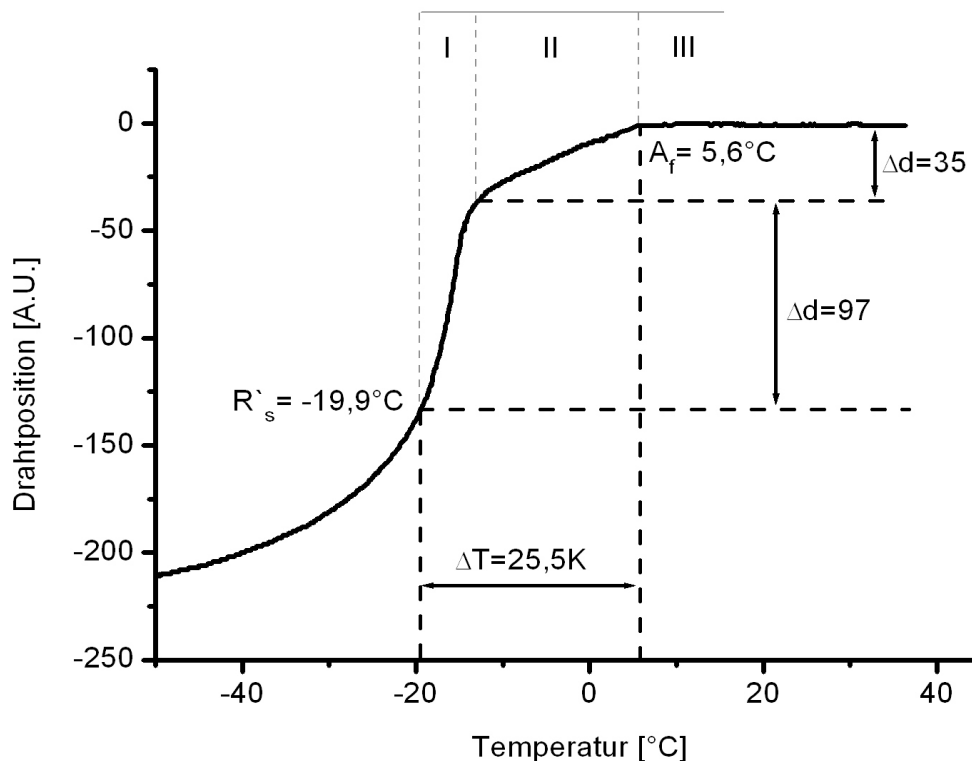


Abbildung 34: Rückverformungskurve des Ausgangsmaterials mit Abschätzung der verschiedenen Anteile an der gesamten Rückverformung, im Bereich II werden ca. 25% der gesamten Rückverformung umgesetzt.

Die R-Phase zu Austenit Umwandlung kann lediglich ca. 10% der gesamten Rückverformung beitragen [17, 18]. Deshalb ist eine Überlagerung der einzelnen Umwandlungen notwendig, um diese Art der Rückverformungskurve zu erzeugen.

Nach Kurzzeitglühen unterhalb von 520°C kommt es zur Ausbildung einer Rückverformungskurve mit doppelter S-Form. Die Ursache ist eine getrennte Umwandlung Martensit zu R-Phase und R-Phase zu Austenit. Durch das Wachstum der Ausscheidungen im Material werden innere Spannungen um die Ausscheidungsteilchen verursacht, welche die Bildung der R-Phase begünstigen. Für die Kurven mit doppelter S-Form ergibt sich für Bereich I ein Anteil von ca. 90% an der gesamten Rückverformung (Abbildung 35). Das zeigt, dass es sich nach dem Glühen unterhalb von 520°C eindeutig um eine getrennte Umwandlung der Reihenfolge Martensit zu R-Phase zu Austenit handelt. Die doppelte S-Form der Rückverformungskurve wird mit zunehmender Glühdauer ausgeprägter, was durch die weitere Bildung/ Wachstum von Ausscheidungen und den damit ansteigenden Anteil der R-Phase verursacht wird.

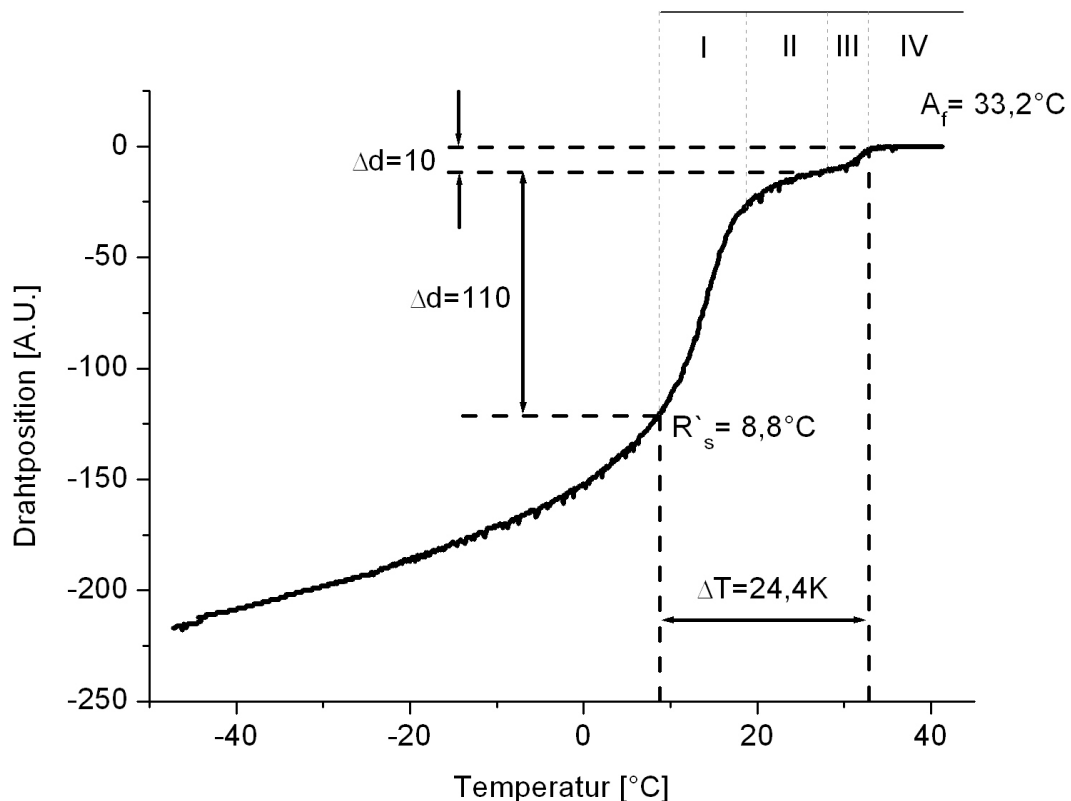


Abbildung 35: Typische Rückverformungskurve für Glüh Temperaturen unterhalb von 520°C ; die Rückverformungskurve zeigt eine doppelte S-Form, die R-Phase zu Austenit Umwandlung (Bereich III) trägt ca. 10% zur gesamten Rückverformung bei.

Bei Glühungen oberhalb von 520°C kommt es bereits nach kurzen Glühzeiten zur Ausbildung einer Martensit zu Austenit Umwandlung. Als Ursache dafür kommen prinzipiell sowohl die teilweise bzw. vollständige Rücklösung von im Ausgangsmaterial vorhandenen Ausscheidungen als auch der Abbau der Defektdichte durch Erholung und Rekristallisation in Frage. Erholung ist als Ursache aber unwahrscheinlich, da sie im Wesentlichen bereits beim Geradeglühen abgelaufen sein sollte. Mit Erhöhung der Glühtemperaturen findet die Martensit zu Austenit Umwandlung in einem schmalen Temperaturintervall statt. Aufgrund der geringeren Sensibilität von Erholungs- und Rekristallisationsprozessen auf Temperaturunterschiede von wenigen Kelvin spricht dies besonders für die Rücklösung von Ausscheidungen und die damit verbundene Änderung der Teilchendichte als Ursache. Nach Verringerung der Teilchendichte durch das Rücklösen kann die Rekristallisation einsetzen. Aus Gefügeuntersuchungen und BFR Tests ist zu erkennen, dass die Rekristallisation zwar die A_f -Temperatur verändert, die Umwandlungscharakteristik Martensit zu Austenit aber erhalten bleibt. Dies kann aus den Rückverformungskurven für Glühtemperaturen oberhalb von 520°C (Abbildung 36) geschlossen werden. Demnach ist die Verringerung der inneren Spannungen durch Rücklösen von Ausscheidungen und anschließende Erholung im vorliegenden Fall ausreichend, um das Auftreten der R-Phase zu unterbinden.

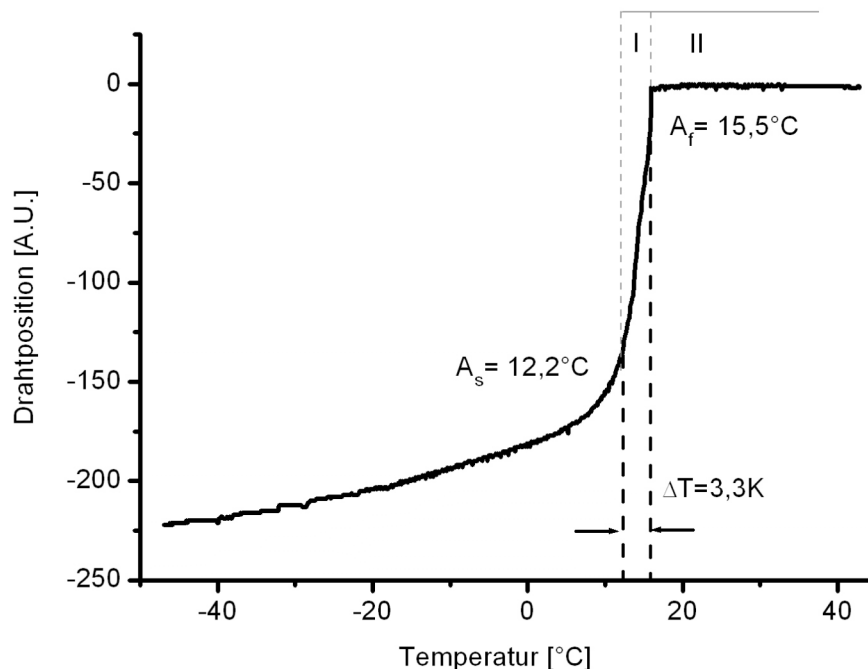


Abbildung 36: Rückverformungskurve für Glühungen oberhalb von 520°C. Die Rückverformung erfolgt in einer Stufe, was eine Martensit zu Austenit Umwandlung anzeigt. Der Temperaturbereich, in dem die Umwandlung abläuft, ist kleiner als bei den anderen Umwandlungen.

Für das Rücklösen der Ausscheidungen und die Reduzierung der Defektdichte als Ursache für die Rückverformungskurve in Abbildung 36 spricht außerdem, dass die Breite des Temperaturintervalls, in dem die Umwandlung stattfindet ($\Delta T \sim 3\text{K}$), wesentlich kleiner ist als bei den anderen beiden Typen von Rückverformungskurven ($\Delta T \sim 25\text{K}$). Die Umwandlung wird hier wahrscheinlich wesentlich weniger durch Versetzungen und Ausscheidungen behindert und kann so schneller und vor allem gleichmäßiger ablaufen. Da weniger innere Spannungen im Material vorhanden sind, tritt nur ein kleinerer Unterschied in den lokalen Umwandlungstemperaturen auf.

Die in dieser Arbeit bestimmten Ausbildungen und Abfolgen der unterschiedlichen Umwandlungscharakteristiken im Zusammenhang mit Kurzzeitglühungen sind bisher in der Literatur nicht bekannt.

5.2. Oberflächenfärbung und Bedeutung für die Charakterisierung der Oxidschicht

Die Entstehung der unterschiedlichen Oberflächenfärbungen der NiTi-Bleche und Drähte steht im Zusammenhang mit der anfangs glänzend silbernen Oberfläche der Materialien und dem Aufwachsen einer transparenten Titanoxidschicht. Das einfallende weiße Licht wird zum Teil an der Oberfläche der Oxidschicht reflektiert. Ein Teil des Lichtes dringt in die Oxidschicht ein und wird an der blanken NiTi Oberfläche reflektiert. Diese Lichtwellen treten anschließend teilweise wieder aus der Oxidschicht aus, werden teilweise aber auch an der Unterseite der Oxidschicht erneut zur blanken NiTi Oberfläche reflektiert. Die Lichtwellen, die anfangs direkt an der Oxidschicht reflektiert wurden und die Lichtwellen, die nach einfacher oder mehrfacher Reflexion wieder aus der Oxidschicht austreten, weisen zu einander eine Phasenverschiebung auf. Die Phasenverschiebung ist abhängig von der Dicke der Oxidschicht. Aufgrund dieser reflektierten und in ihrer Phase verschobenen Lichtwellen entstehen Interferenzphänomene, die zur Entstehung der unterschiedlichen Oberflächenfärbungen des Materials führen. Das Prinzip der Entstehung der Oberflächenfarben (Abbildung 37) ist von verschiedenen Metallen [125], unter anderem von Ti mit anodisch erzeugter Oxidschicht, bekannt [126]. Da es sich bei den auf Ni-Ti-Legierungen entstandenen Oxidschichten im Wesentlichen um TiO_2 in der Modifikation Rutil handelt, kann die Entstehung der Oberflächenfärbung direkt von derjenigen auf reinem Titan übertragen werden.

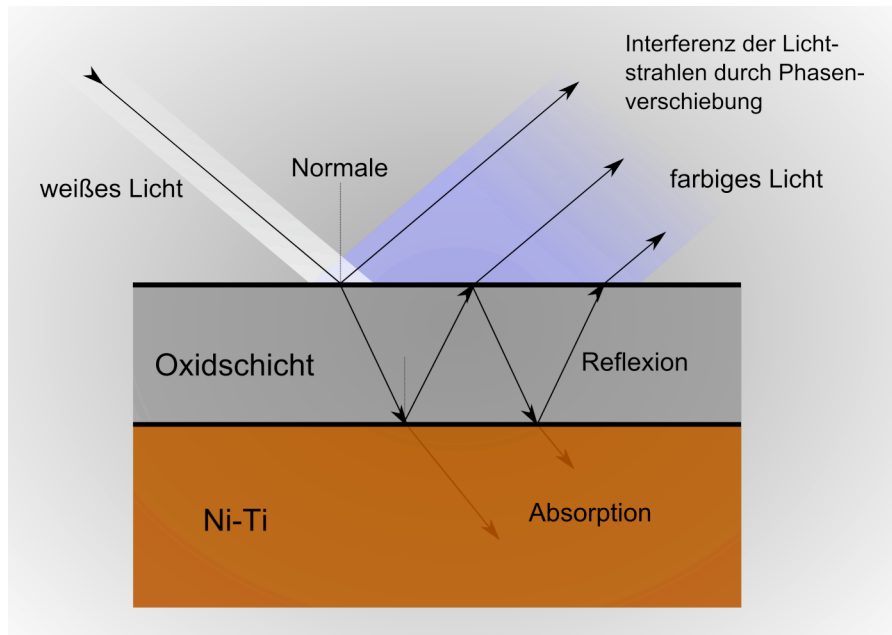


Abbildung 37: Schematische Darstellung der Entstehung der Oberflächenfärbungen auf NiTi, unterschiedliche Reflexion weißer Lichtstrahlen an der transparenten Oxidschicht und dem NiTi führt zu Lichtstrahlen mit Phasenverschiebung und Interferenzphänomenen.

Aus den Oberflächenfärbungen lassen sich Informationen über die Dicke der Oxidschichten ableiten. Da die geglühten Drähte jeweils eine gleichmäßige Oberflächenfärbung aufwiesen, kann davon ausgegangen werden, dass die Dicke der Oxidschicht auf jedem Draht an jeder Stelle in etwa gleich ist. Da es durch die Phasenverschiebung um mehrere Vielfache immer wieder zur Ausbildung derselben Farbe kommen kann, ist eine quantitative Ableitung der Oxidschichtdicke aus der Oberflächenfärbung nicht möglich. Anhand der Untersuchungen hat sich gezeigt, dass eine Wiederholung der Färbung bei NiTi tatsächlich auftritt, wie am Beispiel der Drähte, die bei 552°C für 5min und 20min geglüht wurden (Abbildung 16), zu erkennen ist.

Da die Färbung sowie die Folge der Oberflächenfarben der NiTi-Bleche der Färbung und Farbfolge der unter gleichen Bedingungen geglühten Drähte entspricht, kann davon ausgegangen werden, dass auf den Materialien eine Oxidschicht mit jeweils gleicher Dicke entstanden ist. Dadurch können die mittels RBS und RRBS Ergebnisse der Charakterisierung der Oxidschichten den NiTi-Blechen direkt auf die NiTi-Drähte übertragen werden. Der teilweise vorhandene Gradient in der Oberflächenfärbung der NiTi-Bleche ist wahrscheinlich auf die größere Materialmenge und die damit verbundene ungleichmäßigere Erwärmung der Bleche zurückzuführen.

5.3. Charakterisierung der Oxidschichten anhand der RBS- und der RRBS-Messungen

Um die Qualität der Charakterisierung der Oxidschichten durch RBS und RRBS zu diskutieren, kann zunächst auf die in der Literatur verfügbaren Ergebnisse aus XPS und AES Untersuchungen zurückgegriffen werden. Zusätzlich werden Randbedingungen wie die bekannte chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und die durch die RBS-Messungen bestimmte in die Diskussion einbezogen.

Die berechneten Konzentrationsprofile stimmen mit dem in der Literatur beschriebenen generellen Verlauf überein (Abbildung 3). Der Anteil von einigen Atomprozent Ni in der Oberfläche der Oxidschicht konnte ebenso wie die Konzentrationsüberhöhung von Ni unterhalb der Oxidschicht bis über die Konzentration der Ausgangslegierung hinaus nachgewiesen werden. Innerhalb der Oxidschicht sinkt der Ni-Gehalt wie in [84] beschrieben auf einen mittels RBS nicht mehr nachweisbaren Wert. Eine Abweichung zur Literatur ergibt sich bei den untersuchten Proben im Anteil an Ni in der Oberfläche der Oxidschicht. Während unter ähnlichen Bedingungen mit XPS eine Konzentration von bis zu 10at.% Ni gefunden wurden, liegt die Konzentration für die in dieser Arbeit untersuchten Proben für eine angenommene Dicke der Schicht von 10nm unter 3at.%. Dieser Wert wurde mittels einer XPS Messung an einem der oxidierten NiTi-Bleche überprüft und bestätigt. Mittels XPS wurde ein Ni-Gehalt in der Oberfläche der Oxidschicht von 2,4at.% gemessen. Das zeigt, dass die Werte der Ni-Konzentration in der Oberfläche der Oxidschichten durch RBS sehr gut bestimmt werden können. Wie in Abbildung 24c gezeigt, stimmt die mittels RBS bestimmte Zusammensetzung des Grundwerkstoffs bis auf ca. $\pm 1\text{at.}\%$ mit der vom Hersteller angegebenen überein.

Die Ursachen für den niedrigen Gehalt an Ni in der Oberfläche der Oxidschicht im Vergleich zu einigen Literaturwerten können aus den Versuchen nicht unmittelbar abgeleitet werden. Der Einfluss der Glühtemperatur und des Sauerstoffpartialdrucks kann hier nicht die Ursache sein, da die Bedingungen vergleichbar waren. Eine mögliche Erklärung besteht in unterschiedlichen Vorbehandlungen der Proben. Außerdem könnte die Aufheizgeschwindigkeit einen deutlichen Einfluss auf die Bildung der Oxidschicht zu Beginn der Kurzzeitglühungen haben. Diese Annahme wird unterstützt durch die Tatsache, dass für alle Glühdauern in etwa die gleiche Anzahl an Ni-Atomen in der Oberfläche der Oxidschicht nachgewiesen wurde. Die Abweichung der Ni-Konzentration im Vergleich zu den Literaturwerten zeigt, dass es

neben der Glühtemperatur und dem Sauerstoffpartialdruck noch weitere wesentliche Einflussgrößen auf die Ni-Konzentration in der Oberfläche der Oxidschicht geben muss.

An der Oberfläche und in der Oxidschicht liegen bei allen untersuchten Proben Ti und Sauerstoff im Verhältnis 1:2 vor, was auf die Bildung von stöchiometrischem TiO_2 durch die Kurzzeitglühungen schließen lässt. Allerdings ist die Bestimmung von leichten Elementen durch RBS, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, nur möglich, wenn lediglich ein leichtes Element im Material enthalten ist. Der Vergleich der Sauerstoffprofile der RBS- und der RRBS-Messungen zeigt, dass sie sowohl qualitativ als auch quantitativ übereinstimmen. Die Übereinstimmung belegt, dass lediglich Sauerstoff als leichtes Element in einem relevanten Anteil im untersuchten Material enthalten ist und damit RBS-Messungen zur Bestimmung der Konzentrationsprofile gut geeignet sind.

Mögliche Abweichungen der bestimmten Dicken der Oxidschichten können sich durch Abweichungen von der berechneten atomaren Dichte der Oxidschichten ergeben. Da es nicht möglich war, die variierende Zusammensetzung der Oxidschichten mit den charakteristischen Konzentrationsprofilen in die Berechnungen einzubeziehen, ergibt sich zwangsläufig eine Abweichung, wenn die Berechnungen auf Basis der atomaren Dichte von Rutil durchgeführt werden. Je dicker die Oxidschichten sind, desto genauer ist die Berechnung ihrer absoluten Dicken. Dies hängt mit dem praktisch Ni-freien Bereich zusammen, der sich in der Oxidschicht befindet, und der mit steigender Dicke der Oxidschicht ebenfalls dicker wird. Für den praktisch Ni-freien Zwischenbereich müsste die atomare Dichte von Rutil die tatsächliche atomare Dichte ausreichend widerspiegeln. Je dünner die untersuchte Oxidschicht ist, desto größer wird die Abweichung aufgrund der Abweichung von der atomaren Dichte von Rutil. Hier müsste eine Mischung aus Nickeloxid und Titanoxid für die Berechnung der atomaren Dichte herangezogen werden. Aufgrund der geringen Gehalte an Ni in der Oxidschicht wurde darauf aber verzichtet.

Analog zur Berechnung in Abschnitt 4.3.3 kann die Abweichung der Dicke der Oxidschichten abgeschätzt werden, wenn anstatt Titanoxid in der Modifikation Rutil die Modifikation Anatas bzw. anstatt Titanoxid Nickel(II)oxid vorliegen würde. Die Bildung von Nickel(III)oxid wird nicht in die Diskussion einbezogen, da sich dieses bereits bei 600°C zersetzt [121]. Die atomare Dichte von Anatas ($a = 0,3785\text{nm}$, $c = 0,9514\text{nm}$, $w = 4$, tetragonal [121, 122] liegt bei $8,8 \cdot 10^{22}$ Atome/ cm^3 , was einer Abweichung zu Rutil um ca. 8% entspricht. Dem entsprechend wäre im Extremfall die Oxidschicht, wenn ausschließlich Anatas anstatt Rutil vorliegen würde, um ca. 8% dicker als die anhand von Rutil bestimmten Werte. Durch die Verwendung der atomaren Dichte von Nickel(II)oxid ($a = 0,4177\text{nm}$, $w = 4$,

kubisch [121, 122] von ca. $10,98 \cdot 10^{22}$ Atome/cm³ wäre die Oxidschicht maximal um ca. 14,6% dünner als die anhand von Rutil berechneten Werte. Beide dieser konservativen Abschätzungen liegen deutlich unterhalb der bisher in der Literatur dokumentierten Schwankungen der Oxidschichtdicken um mehrere Vielfache bei Messungen, die Sputterprozesse beinhalten. Da die Oxidschichten aber in keinem Fall aus reinem Anatas bzw. Nickeloxid bestehen, ist die Abweichung der tatsächlichen Dicken der Oxidschichten von der berechneten aufgrund der Konzentrationsprofile der Elemente sicherlich geringer als +8,8% bzw. -14,6%. Der Einfluss von nicht stöchiometrischen Zusammensetzungen und eventuellem Gehalt an ungebundenen Metallionen lässt sich nicht direkt anschätzen. Der Einfluss sollte aber deutlich unter dem der präsentierten Abschätzungen liegen.

5.4. Schädigungsmechanismus der Oxidschichten

Aufgrund der unterschiedlichen Schädigungen der Oxidschichten in Abhängigkeit von ihren Dicken liegt es nahe, dass unterschiedliche Schädigungsmechanismen eine Rolle spielen. Zumindest einer dieser Mechanismen muss eine Abhängigkeit von der Dicke der Oxidschicht zeigen, da die Art der Schädigungen sich mit zunehmender Oxidschichtdicke ändert. Lediglich für den Draht, der 2min geglüht war, wurden nur lokal Risse an Inhomogenitäten festgestellt. Es besteht aber die Möglichkeit, dass feine Risse in der Oxidschicht auf der Drahtoberfläche nach 2min zwar vorhanden, aber noch nicht im REM detektierbar sind. Für alle anderen Drähte ist die Dicke der Oxidschichten mit Sicherheit ausreichend, um die Schädigungen sichtbar zu machen.

5.4.1. Einfluss der Längsdehnung auf die Defektentstehung

Wie erwartet führt die Dehnung der Drähte in Längsrichtung zunächst zur Entstehung von Querrissen. Die maximale Dehnung, die Titanoxid aushalten kann bevor es zum Bruch kommt, lässt sich aufgrund der Sprödigkeit des Materials aus E-Modul und Zugfestigkeit abschätzen. Da Titanoxid aber üblicher Weise nicht auf Zug sondern auf Druck belastet wird sind Werte für die Zugfestigkeit in der Literatur nur schwer zu finden. Für die Berechnungen werden Angaben eines Herstellers (CeramTec AG) verwendet. Der angegebene E-Modul (E) liegt bei 228GPa und die Zugfestigkeit (R_m) bei 51,5MPa. Aus Gleichung 4 lässt sich die Dehnung beim Bruch (ϵ) zu etwa 0,02 % Berechnen.

$$R_m = E \cdot \varepsilon$$

Gleichung 4

Im Experiment wurden Risse in der Oxidschicht ab einer Dehnung von 0,6% detektiert (Abschnitt 5.5). Dieser Wert ist wesentlich höher als der berechnete, was mit der geringen Dicke der Oxidschichten und der Stützfunktion des unterliegenden Materials zusammenhängt. Aus Abbildung 30 kann anhand der lokal unterschiedlichen Dehnungen, die durch das Lüders-ähnliche Dehnungsverhalten von NiTi verursacht werden, der Zusammenhang zwischen Rissabstand und lokaler Dehnung der Drähte abgeleitet werden. Der Abstand zwischen den Querrissen nimmt ab mit zunehmender lokaler Dehnung des Drahtes, bis ein minimaler Abstand erreicht ist. Dieser minimale Abstand liegt zwischen 1µm und 2µm. Der minimale Abstand ist im untersuchten Bereich unabhängig von den Dicken der Oxidschichten.

Zusätzlich zu den Querrissen entstehen bei Oxidschichten mit einer Dicke von mehr als 80nm Längsrisse und Abplatzungen der Oxidschicht, deren Ursachen im anschließenden Kapitel diskutiert werden.

Nach Entlastung der Drähte sind aufgrund ihrer pseudoelastischen Rückverformung die Querrisse im REM nicht mehr identifizierbar. Bei Rückverformung bewegen sich die Rissflächen auf einander zu und die Rissöffnung, die im gedehnten Zustand bei ca. 100nm lag, wird auf einen nicht mehr nachweisbaren Wert verringert. Die Risse sind aber vermutlich nur mechanisch verschlossen, ohne dass erneut chemische Bindungen entstehen.

5.4.2. Einfluss der Querkontraktion auf die Defektentstehung

Die Entstehung von Längsrissen und Abplatzungen von Partikeln aus der Oxidschicht bei Proben mit Oxidschichtdicken oberhalb von 80nm hängt nur mittelbar mit der Längsdehnung der Drähte zusammenhängen. Ursache ist hier die Querkontraktion. Die Oxidschicht wird bei Verringerung des Drahtdurchmessers durch die Querkontraktion einer Druckbelastung unterzogen. Es kann abgeschätzt werden, ob die Querkontraktion der Drähte ausreichend ist, um die Titanoxidschicht über ihre Druckfestigkeit hinaus zu belasten. Für die Abschätzung wird von einem perfekt kreisförmigen Umfang des Drahtes ausgegangen. Das Titanoxid wird als Röhrchen um den Umfang des Drahtes mit einer Druckbelastung in Umfangsrichtung angenommen. Mit der Querkontraktionszahl von 0,388 [127] ergibt sich bei einer angenom-

menen Längsdehnung von 3% eine Abnahme des Drahtdurchmessers um $\sim 1,16\%$. Über den E-Modul von Rutil kann eine Druckspannung in der Oxidschicht von über 2500MPa abgeschätzt werden. Dies ist ein Vielfaches der maximalen Druckfestigkeit von Rutil, die bei ca. 800MPa liegt [128]. Aus dieser Abschätzung ergibt sich, dass die Titanoxidschicht nicht in der Lage sein kann, der Querkontraktion zu folgen. Für dünne Oxidschichten wurden aber keine Längsrisse detektiert, weshalb hier ein signifikanter Einfluss der Dicke der Oxidschicht im untersuchten Bereich vorliegen muss.

Die Bildung der Längsrisse und der Abplatzungen bereits während der Belastungsphase bestätigt, dass die Querkontraktion die Ursache dafür ist. Außerdem erkennt man an verschiedenen Stellen in Abbildung 32, dass die Oxidfragmente ober- und unterhalb der Längsrisse wie die Seiten eines Dreiecks aufgestellt sind. Bei Entlastung der Drähte und der pseudoelastischen Rückverformung können sich die Längsrisse nicht wie die Querrisse schließen, sondern sie werden durch die Zunahme des Drahtdurchmessers weiter geöffnet. Die Zunahme der Abstände der Rissflanken wird aber teilweise durch das Absenken der aufgestellten Oxidfragmente verhindert. Durch die Zunahme des Drahtdurchmessers während der Rückverformung verbreitern sich die Stellen, an den die Oxidschicht abgeplatzt ist.

Die Ursache für die Abplatzungen der Oxidschicht ist das gleichzeitige Auftreten der Querrisse und der Längsrisse, wodurch rechteckige Areale mit Kantenlängen von $1\mu\text{m}$ bis $10\mu\text{m}$ abgetrennt werden. An Stellen, an denen die Oxidschicht nicht ausreichend auf dem Draht hält, entstehen Abplatzungen, was durch die Druckbelastung aufgrund der Querkontraktion unterstützt wird. Das beschriebene Verhalten ist in Abbildung 38 dargestellt.

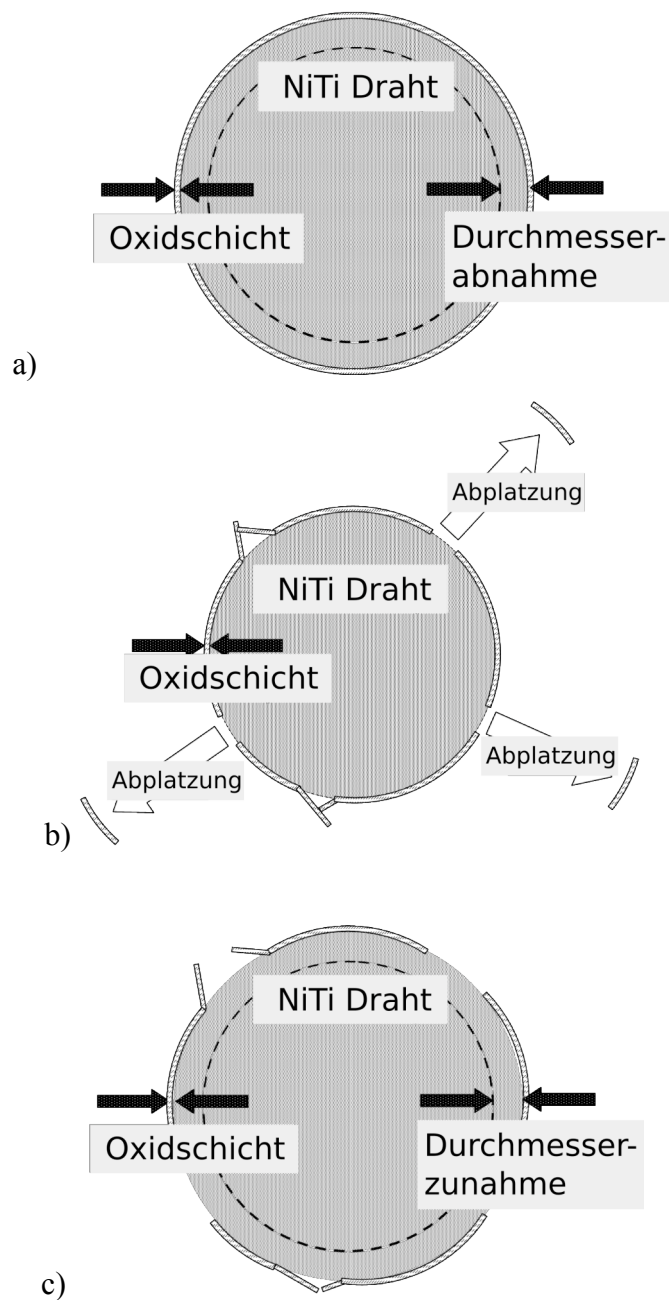


Abbildung 38: Schematische Darstellung des Querschnittes eines NiTi-Drahtes mit Oxidschicht; a) Ausgangszustand, die Oxidschicht ist intakt; b) durch die Querkontraktion wird der Querschnitt verringert, es kommt zur Bildung von Längsrissen, an deren Rändern die Fragmente der Oxidschicht wie ein Dreieck aufgestellt sind, zusätzlich platzen einzelne Bereiche der Oxidschicht von der Oberfläche der Drähte ab, c) nach der Rückverformung und der Zunahme des Durchmessers öffnen sich die Längsrisse im Vergleich zum Rissabstand im kontrahierten Zustand, die Bereiche der Abplatzungen verbreitern sich.

5.5. Lüders-ähnlicher Verformungsmechanismus und Folgen für die Schädigung der Oxidschicht

Der Verformungsmechanismus, der zur Lokalisierung der Dehnung von NiTi führt, ist in der Literatur als Lüders-ähnliche Verformung beschrieben [13-15]. Wie in Abschnitt 2.1.1 dargestellt, wandern bei der Verformung eine oder mehrere Umwandlungsfronten durch das Material, an denen das austenitische NiTi zu spannungsinduziertem martensitischem NiTi umgewandelt wird. Die Auswirkungen dieses Verformungsverhaltens auf die Entstehung von Rissen in der Oxidschicht ist in Abbildung 39 dargestellt. Der untersuchte Draht wurde mit einer absoluten Dehnung von ca. 1% beaufschlagt. Die lokalen Dehnungen sind in unterschiedlichen Bereichen am Rand einer Umwandlungsfront aufgetragen. Während vor der Umwandlungsfront keine messbare Dehnung des Drahtes vorliegt (Abbildung 39 rechts), sind die ersten Risse in der Oxidschicht ab einer lokalen Dehnung von ca. 0,6% zu erkennen. Hinter der Umwandlungsfront werden schnell Dehnungen von 3% erreicht. Die unterschiedlichen lokalen Dehnungen im Bereich der Umwandlungsfront liegen in einem Abstand von lediglich 150µm vor.

Die Lokalisierung der Dehnung lässt sich nicht verhindern. Auch bei einer denkbaren Erhöhung der Anzahl der Umwandlungsfronten im Material durch mehrfache pseudoelastische Vorverformung, würde sich die absolute Dehnung zwar auf verschiedene Stellen des Drahtes verteilen, die lokalen Dehnungen im Bereich der Umwandlungsfronten blieben aber unverändert. Auch geringe absolute Dehnungen von unter 0,6% müssen aufgrund des Lüders-ähnlichen Verformungsverhaltens zu deutlich höheren lokalen Dehnungen führen. Die Bildung von Querrissen in der Oxidschicht von NiTi bei pseudoelastischer Dehnung ist dadurch praktisch nicht zu verhindern.

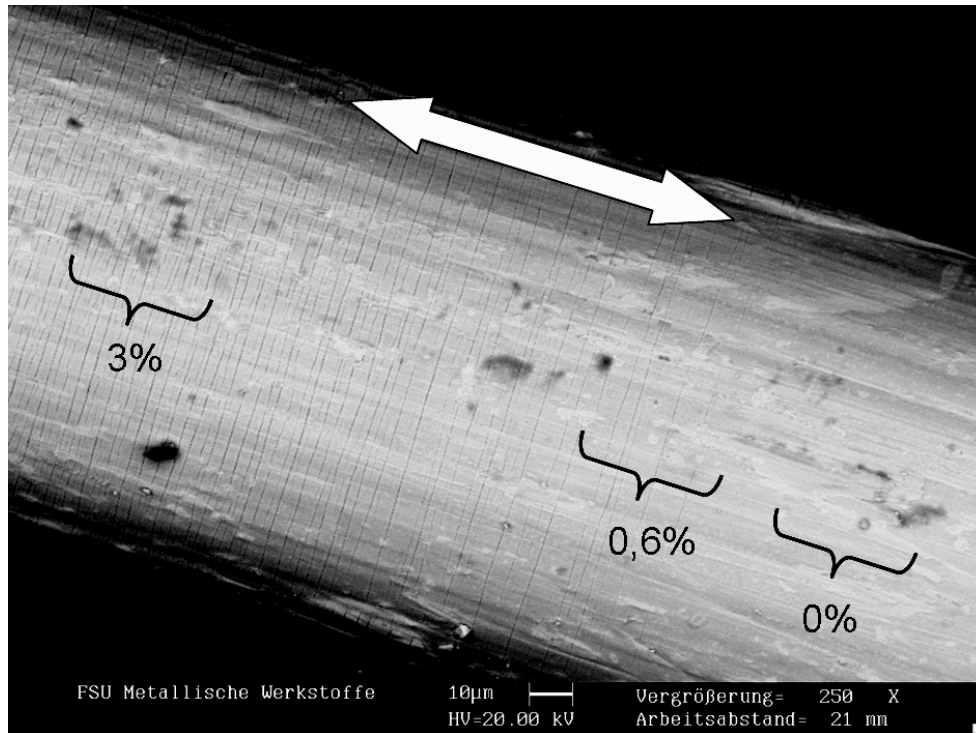


Abbildung 39: NiTi-Draht mit Lüders-ähnlicher Verformung; der Draht ist insgesamt um ca. 1% gedehnt, lokal ergibt sich eine wesentlich höhere bzw. geringere Dehnung, gedehnte und ungedehnte Bereiche liegen direkt neben einander mit einem Abstand von wenigen 100µm vor, ab einer Dehnung von 0,6% ist die Bildung von Querrissen nachweisbar.

5.6. Einfluss der verschiedenen Schädigungsmechanismen auf die Biokompatibilität

Die REM-Untersuchungen an den Oxidschichten der unverformten Drähte haben gezeigt, dass sich die Schichten gleichmäßig ohne erkennbare Risse gebildet haben. Die Schichten erscheinen in diesem Zustand geeignet für die Passivierung der NiTi Oberfläche. Der Ni-Gehalt in der Oberfläche der Oxidschichten bleibt für die verschiedenen Haltezeiten konstant bei ca. 3at.%, weshalb hier keine Unterschiede der Ni-Abgabe aus der Oberfläche der Oxidschichten zu erwarten sind. Der Aufbau der Oxidschichten mit dem praktisch Ni-freien Bereich im Inneren zeigt, dass dort kein Nickeloxid vorliegt. Demzufolge muss die Löslichkeit von Ni in den erzeugten Titanoxidschichten ausgesprochen gering sein. Entsprechend den Untersuchungen in [129] kann hier von einer stöchiometrischen Titanoxidschicht mit wenigen Leerstellen ausgegangen werden. Wäre die Titanoxidschicht nicht

stöchiometrisch, könnte Ni in sie hinein diffundieren [129]. Die Diffusion von Ni aus dem sich unter der Oxidschicht befindenden NiTi sollte demnach, so lange die Oxidschicht intakt ist, wirkungsvoll verhindert werden. Auch die Konzentrationsüberhöhung von Ni in der Legierung direkt unterhalb der Oxidschicht dürfte unter diesen Bedingungen keine erhöhte Ni-Abgabe verursachen. Die Oxidschichten sollten unter statischen Bedingungen zu einem guten Korrosionsschutz, zu einer geringen Ni-Abgabe und insgesamt zu einem Verhalten führen, wie es von reinem Ti mit Titanoxid auf der Oberfläche bekannt ist.

Bereits nach einmaliger Verformung des Materials ist aber davon auszugehen, dass sich aufgrund des Lüders-ähnlichen Verformungsverhaltens an manchen Stellen Risse in der Oxidschicht gebildet haben. Für den Fall der ausschließlichen Bildung von Querrissen bei Oxidschichten mit Dicken von weniger als 80nm besteht die Möglichkeit, dass eine Penetration von Körperflüssigkeit und damit ein Kontakt von NiTi und Körperflüssigkeit durch die geringen Abstände der Rissflanken kaum oder nicht möglich ist. Für pseudo-elastische Implantate, deren Endform im Körper derjenigen entspricht, die sie bei der Formeinprägung erhalten haben, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Querrisse wie in den Experimenten gezeigt wieder schließen, wenn sich das Implantat beim Austritt aus dem Katheter rückverformt. Die Abstände der Rissflanken werden verringert und die Schutzfunktion der Oxidschichtschicht bleibt erhalten bzw. wird wieder hergestellt.

Für Oxidschichten mit Dicken über 80nm ist die Schädigung wesentlich dauerhafter. Im Bereich der Längsrisse, die sich nicht wie die Querrisse bei Rückverformung des Drahtes schließen sondern deren Rissflankenabstand bei der Entlastung größer wird, ist der Kontakt zwischen NiTi und Körperflüssigkeit bzw. Gewebe wesentlich wahrscheinlicher. Die Dicke der Oxidschicht, ab der Längsrisse und der Abplatzungen entstehen, korreliert mit der Schichtdicke, ab der in [91] die sprunghafte Verringerung des Durchbruchpotentials bei gedehnten NiTi-Drähten festgestellt wurde. Das unterstützt die Annahme, dass Längsrisse und Abplatzungen kritischer sind als lediglich Querrisse. Bei Oxidschichtdicken über 80nm ist deshalb mit einer Verschlechterung der biokompatiblen Eigenschaften des Materials durch Erhöhung der Ni-Abgabe und höhere Korrosionsneigung zu rechnen. Besonders kritisch ist das Abplatzen von Teilen der Oxidschicht zu bewerten. In den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass durch die Abplatzungen das Material unter der Oxidschicht in Bereichen von jeweils mehr als $10\mu\text{m}^2$ Fläche freigelegt werden und in Kontakt mit Körperflüssigkeiten und Gewebe kommen kann. Aufgrund der Konzentrationsüberhöhung von Ni in den freigelegten Bereichen liegt nahe, dass die Ni-Abgabe sogar über die der ungeglühten Ausgangslegierung ansteigt. Mit zunehmender Dicke der Oxidschicht verstärkt sich die

Problematik der Ni-Abgabe noch, da die Dicke der Ni-reichen Schicht und die Dicke der Oxidschicht im Zusammenhang stehen und gleichfalls durch mit steigender Glühdauer zunehmen.

Zwischen dem Abplatzen von Teilen der Oxidschicht und der in [72, 73, 107] beschriebenen lokalisierten Korrosion von NiTi könnte ein Zusammenhang bestehen. NiTi bzw. Ni₃Ti als Ni-reiche Schicht unter der Oxidschicht sollten zwar nur eine geringe Korrosionsneigung besitzen, durch das Abplatzen der schützenden Oxidschicht kann aber an diesen Stellen im Vergleich zum umliegenden geschützten Material korrosiver Materialverlust entstehen. Das umliegende Material bleibt unbeschädigt.

Die Frage der möglichen Repassivierung von NiTi im Bereich der Schäden der Oxidschicht muss ebenfalls diskutiert werden. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben bildet sich bereits bei Raumtemperatur eine Oxidschicht auf dem Material. Diese natürliche Oxidschicht konnte durch die Experimente in der vorliegenden Arbeit nicht genau charakterisiert werden, ihre Dicke muss aber unterhalb von 10nm liegen. Die Repassivierung des Materials wurde in verschiedenen Untersuchungen [107, 111] als nicht ausreichend bzw. sehr gering eingestuft. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass die Möglichkeit zur Repassivierung beim vorliegenden Material durch die Erhöhung der Ni-Konzentration im Gegensatz zu einer NiTi Oberfläche mit 50at.% Ni und Ti zusätzlich behindert wird. In Untersuchungen zur Biokompatibilität von NiTi [130] wurde gezeigt, dass Zellen auf NiTi mit einem Gradienten in der Zusammensetzung von 10at.% bis 90at.% Ni bis zu einer Ni-Konzentration von 50at.% gleichermaßen gut aufwachsen. Dies wurde mit ausreichender Selbstpassivierung bis zu diesem Ni-Gehalt, der dem der untersuchten Legierung mit Pseudoelastizität entspricht, erklärt. Bereits kurz oberhalb dieses Ni-Gehaltes scheint die Selbstpassivierung nicht mehr ausreichend zu sein, um eine Beeinflussung der Zellen zu verhindern. Aufgrund der pulvermetallurgischen Herstellung des Materials und der deshalb stark vergrößerten Oberfläche sowie der Möglichkeit von lokal starken Schwankungen in der Zusammensetzung sind die Ergebnisse aber nicht ohne Vorbehalte auf kompaktes NiTi übertragbar.

Ein weiterer Aspekt bezüglich der Biokompatibilität ist die Form und Größe der durch die Verformung abgeplatzten Oxidpartikel. Diese besitzen Kantenlängen im Bereich von wenigen µm und darunter und weisen scharfe Kanten auf. Durch Partikel solcher Form und Größe besteht die Gefahr der Ausbildung von Wucherungen oder von Entzündungen des umliegenden Gewebes [131].

Da die Bildung von Querrissen wesentlich weniger kritisch erscheint als die Bildung von Längsrissen und Abplatzungen, sollte die Dauer von Glühungen zur Einstellung der

Diskussion

Bauteilform oder A_f -Temperatur so begrenzt werden, dass Oxidschichten mit Dicken von weniger als 80nm zu erzeugt werden. Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben wurden 80nm Dicke nach 15min Glühzeit erreicht. Sollten längere Glühprozesse notwendig sein, sollten Teile der Behandlung unter Schutzatmosphäre ausgeführt werden.

6. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zum Verständnis des Verhaltens von NiTi als Implantatmaterial beizutragen und Möglichkeiten und Ansätze zur Optimierung der strukturellen und der funktionellen Eigenschaften für den medizinischen Einsatz aufzuzeigen.

Zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen A_s bzw. R'_s und A_f sowie der Umwandlungscharakteristik dünner NiTi-Drähte wurde ein Bend and Free Recovery Messgerät konzipiert und gebaut. Die hohe Auflösung des Messgeräts bezüglich Temperatur und Drahtposition von 0,1K bzw. 0,01mm erlaubt eine präzise Messung der Rückverformungskurven an dünnen Drähten. Solche Messungen waren bisher in der Literatur nicht dokumentiert. Die Abweichungen der Umwandlungstemperaturen beim Reproduzieren der Messungen betragen weniger als 1K.

Die A_f -Temperatur der Drähte hängt empfindlich von Dauer und Temperatur der Wärmebehandlung ab. Für Glühungen unterhalb von 500°C wird A_f aus dem für Implantate aus NiTi vorgeschriebenen Bereich von 5°C bis 18°C nach oben heraus verschoben. Mit zunehmender Glühdauer wird die Verschiebung von A_f stärker und erreicht für die Glühdauer von 30min ein Maximum von 33°C.

Bei Glühung der Drähte zwischen 520°C und 540°C wird die A_f -Temperatur im Vergleich zum Ausgangsmaterial ebenfalls erhöht, bleibt aber unterhalb von 18°C. Für Glühungen oberhalb von 540°C sinkt die A_f -Temperatur für die Glühdauer von 2min und 10min unter 5°C ab. Bei Glühung für 30min oberhalb von 540°C verschiebt sich A_f im Gegensatz dazu nach oben.

Die Umwandlungscharakteristik verändert sich in bisher nicht dokumentierter Weise zum Teil mehrfach durch die Kurzzeitglühungen. Es treten sowohl überlagerte und getrennte Martensit zu R-Phase und R-Phase zu Austenit als auch Martensit zu Austenit Umwandlungen auf.

Das Temperaturfenster von A_s zu A_f bzw. R'_s zu A_f für Beginn und Ende der Umwandlung wird durch die Glühungen von ursprünglich ca. $\Delta T \approx 25K$ auf bis $\Delta T \approx 3K$ verringert. Eine Abhängigkeit zu den Glühparametern kann nicht unmittelbar abgeleitet werden.

Die Veränderungen der strukturellen Eigenschaften von NiTi beruhen auf einem komplexen Zusammenwirken von Erholung, Rekristallisation und Ausscheidungsprozessen.

Durch den Drahtziehprozess und das Geradeglühen des Materials während des Herstellungsprozesses sind sowohl eine erhöhte Defektdichte als auch Ausscheidungen im Ausgangsmaterial vorhanden. Während des Geradeglühens beim Hersteller können Erholungsprozesse bereits ablaufen und haben bei den durchgeführten Glühungen keine wesentlichen Auswirkungen mehr.

Das Wachstum von Ausscheidungen führt zur Erhöhung von A_f bei Glühung unterhalb von 500°C. Das Rücklösen von Ausscheidungen während der Glühung oberhalb von 550°C verursacht das Absinken von A_f unter den Wert des Ausgangsmaterials.

Das Einsetzen der Rekristallisation nach Glühung bei 563°C für 30min verursacht eine Erhöhung von A_f . Die ungewöhnlich hohe Rekristallisationstemperatur im Vergleich zu in der Literatur beschriebenen 500°C ergibt sich im Zusammenhang mit Ausscheidungen im Material, die die Rekristallisation behindern.

Zur Optimierung der funktionellen Eigenschaft Biokompatibilität wurde eine präzise Bestimmung der absoluten Dicke der verschiedenen Oxidschichten und deren Zusammensetzung mittels Rutherford-Weitwinkelstreuung durchgeführt.

Die oberflächenahen Schichten auf NiTi lassen sich zerstörungsfrei und ohne Sputterprozesse durch Rutherford-Weitwinkelstreuung charakterisieren. In der Oberfläche der Oxidschicht ist nach dem Glühen eine geringe Menge an Ni vorhanden, die sich mit der Glühdauer nicht verändert. Der zentrale Bereich der Oxidschicht ist frei von Ni. Unterhalb der Oxidschicht steigt die Konzentration von Ni in der Legierung durch die selektive Oxidation des Ti auf ca. 65at.%.

Die Dicke der Oxidschicht lässt sich auf Grundlage ihrer atomaren Dichte berechnen und beträgt für die untersuchten Proben in Abhängigkeit von der Glühdauer zwischen 25nm und 130nm. Die Bestimmung der Dicke der Oxidschicht ist bei dem gewählten Verfahren unempfindlich gegen Schwankungen ihrer Zusammensetzung.

Durch Dehnversuche im Rasterelektronenmikroskop wurde das Verhalten der Oxidschichten *in-situ* bei pseudoelastischer Verformung des Grundmaterials bestimmt. Dazu wurden die Geräteeinstellungen im Rückstreuелеktronen-Modus optimiert, um Risse sichtbar zu machen. Günstig sind hohe Kollektorspannung des RE-Detektors und hoher Strahlstrom.

In Abhängigkeit von der Dicke der Oxidschichten entstehen Längs- und Querrisse sowie Abplatzungen. Auf Grundlage dieser Schäden wurden zwei verschiedene Schadensmechanismen identifiziert:

Die Längsdehnung der Drähte führt zur Bildung von Querrissen, die sich bei Entlastung und Rückverformung der Drähte wieder verschließen.

Die Querkontraktion und die einhergehende Verringerung des Durchmessers der Drähte verursacht ab Oxidschichtdicken von ca. 80nm zusätzlich zu den Querrissen Längsrisse. Die Längsrisse bleiben auch nach der Entlastung und Rückverformung der Drähte geöffnet.

Die Überlagerung von Querrissen und Längsrissen führt zu Abplatzungen und dem dauerhaften Freilegen des unter der Oxidschicht liegenden Materials. Da das Material unter der Oxidschicht eine Anreicherung an Ni aufweist, ist die Repassivierung behindert. Die Abplatzungen tragen deshalb wie auch die Längsrisse zur Erhöhung der Ni-Freisetzung bei. Zur Vermeidung von Längsrissen und Abplatzungen sollte die Dicke der Oxidschicht auf NiTi weniger als 80nm betragen.

Die *in-situ* Dehnversuche haben außerdem gezeigt, dass für die Schädigung der Oxidschicht das Lüders-ähnliche Verformungsverhalten eine wesentliche Rolle spielt. Durch dieses besondere Verformungsverhalten tritt Lokalisierung der Dehnung auf, wodurch bereits bei geringer Gesamtdehnung lokal die beschriebenen Schädigungen der Oxidschicht auftreten. Ein unteres Limit für die Gesamtdehnung, unterhalb dessen keine Schäden entstehen, kann aus diesem Grund nicht festgestellt werden.

7. Literatur

- [1] Buehler WJ, Wiley RC, Gilfrich JV. Effect of Low-Temperature Phase Changes on Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi. *Journal of Applied Physics* 1963; **34**, p. 1475
- [2] Otsuka K, Wayman CM, Nakai K, Sakamoto H, Shimizu K. Superelasticity Effects and Stress-Induced Martensitic Transformations in Cu-Al-Ni Alloys. *Acta Metallurgica* 1976; **24**, p. 207
- [3] Chang LC, Read TA. Experimental Evidence of Relaxation during Diffusionless Phase Changes of Single Crystal Beta-Au-Cd Alloys Containing 47.5 Atomic Percent Cd. *Physical Review* 1951; **82**, p. 770
- [4] Burkart MW, Read TA. Diffusionless Phase Change in the Indium-Thallium System. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 1953; **197**, p. 1516
- [5] Duerig TW, Zadno R. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Duerig TW, Melton KN, Stöckel D, Wayman CM Eds. London: Butterworths–Heinemann, 1990.
- [6] Binary Alloy Phase Diagrams. Massalski TB, Okamoto H, Subramanian PR, Kacprzak L Eds. Materials Park, OH: ASM International, 1990.
- [7] Otsuka K, Wayman CM. Shape Memory Materials. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [8] Miyazaki S, Otsuka K. Deformation and Transition Behavior Associated with the R-Phase in Ti-Ni Alloys. *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* 1986; **17**, p. 53
- [9] Otsuka K, Wayman CM, Saburi T, Tadaki T, Maki T, Suzuki Y, Van Humbeeck J, Stalmans R, Uchino K, Irie M, Melton KN, Ohkata I, Miyazaki S. Shape Memory Materials. Otsuka K, Wayman CM Eds. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [10] Miyazaki S, Otsuka K, Wayman CM. The Shape Memory Mechanism Associated with the Martensitic-Transformation in Ti-Ni Alloys .1. Self-Accommodation. *Acta Metallurgica* 1989; **37**, p. 1873
- [11] Wang FE, Buehler WJ. Additional Unique Property Changes Observed during Tini Transition. *Applied Physics Letters* 1972; **21**, p. 105
- [12] Miyazaki S, Otsuka K, Suzuki Y. Transformation Pseudo-Elasticity and Deformation-Behavior in a Ti-50.6at-Percent Ni-Alloy. *Scripta Metallurgica* 1981; **15**, p. 287
- [13] Miyazaki S, Imai T, Otsuka K, Suzuki Y. Luders-Like Deformation Observed in the Transformation Pseudoelasticity of a Ti-Ni Alloy. *Scripta Metallurgica* 1981; **15**, p. 853

- [14] Shaw JA, Kyriakides S. Initiation and propagation of localized deformation in elasto-plastic strips under uniaxial tension. *International Journal of Plasticity* 1997; **13**, p. 837
- [15] Shaw JA, Kyriakides S. On the nucleation and propagation of phase transformation fronts in a NiTi alloy. *Acta Materialia* 1997; **45**, p. 683
- [16] Sittner P, Liu Y, Novak V. On the origin of Luders-like deformation of NiTi shape memory alloys. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 2005; **53**, p. 1719
- [17] Saburi T, Yoshida M, Nenno S. Deformation-Behavior of Shape Memory Ti-Ni Alloy Crystals. *Scripta Metallurgica* 1984; **18**, p. 363
- [18] Miyazaki S, Kimura S, Otsuka K, Suzuki Y. The Habit Plane and Transformation Strains Associated with the Martensitic-Transformation in Ti-Ni Single-Crystals. *Scripta Metallurgica* 1984; **18**, p. 883
- [19] Otsuka K, Shimizu K. Pseudoelasticity and Shape Memory Effects in Alloys. *International Metals Reviews* 1986; **31**, p. 93
- [20] Chrobak D, Stroz D, Morawiec H. Effect of early stages of precipitation and recovery on the multi-step transformation in deformed and annealed near-equiatomic NiTi alloy. *Scripta Materialia* 2003; **48**, p. 571
- [21] Tang W. Thermodynamic study of the low-temperature phase B19' and the martensitic transformation in near-equiatomic Ti-Ni shape memory alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A* 1997; **28**, p. 537
- [22] Otsuka K, Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science* 2005; **50**, p. 511
- [23] Otsuka K, Ren X. Factors affecting the Ms temperature and its control in shape-memory alloys. *Shape Memory Materials and Its Applications* 2001; **394-3**, p. 177
- [24] Ren X, Taniwaki K, Otsuka K, Suzuki T, Tanaka K, Chumlyakov YI, Ueki T. Elastic constants of Ti₅₀Ni₃₀Cu₂₀ alloy prior to martensitic transformation. *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties* 1999; **79**, p. 31
- [25] Ren X, Otsuka K. Why does the martensitic transformation temperature strongly depend on composition? *Shape Memory Materials* 2000; **327-3**, p. 429
- [26] Nishida M, Wayman CM, Honma T. Electron-Microscopy Studies of the Ti₁₁Ni₁₄ Phase in an Aged Ti-52.0at-Percent-Ni Shape Memory Alloy. *Scripta Metallurgica* 1985; **19**, p. 983
- [27] Nishida M, Wayman CM, Honma T. Precipitation Processes in near-Equiatomic TiNi Shape Memory Alloys. *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* 1986; **17**, p. 1505
- [28] Nishida M, Wayman CM, Kainuma R, Honma T. Further Electron-Microscopy Studies of the Ti₁₁Ni₁₄ Phase in an Aged Ti-52at-Percent-Ni Shape Memory Alloy. *Scripta Metallurgica* 1986; **20**, p. 899

- [29] Allafi JK, Dlouhy A, Neuking K, Eggeler G. Influence of precipitation and dislocation substructure on phase transformation temperatures in a Ni-rich NiTi-shape memory alloy. *Journal De Physique Iv* 2001; **11**, p. 529
- [30] Saburi T, Tatsumi T, Nenno S. Effects of Heat-Treatment on Mechanical-Behavior of Ti-Ni Alloys. *Journal De Physique* 1982; **43**, p. 261
- [31] Khalil-Allafi J, Dlouhy A, Eggeler G. Ni₄Ti₃-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations. *Acta Materialia* 2002; **50**, p. 4255
- [32] Zhang J, Ren X, Otsuka K, Asai M. Reversible change in transformation temperatures of a Ti-51at%Ni alloy associated with alternating aging. *Scripta Materialia* 1999; **41**, p. 1109
- [33] Zhang J, Cai W, Ren X, Otsuka K, Asai M. The Nature of Reversible Change in Ms Temperatures of Ti-Ni Alloys with Alternating Aging. *Materials Transactions Jim* 1999; **40**, p. 1367
- [34] Yeung KWK, Cheung KMC, Lu WW, Chung CY. Optimization of thermal treatment parameters to alter austenitic phase transition temperature of NiTi alloy for medical implant. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 2004; **383**, p. 213
- [35] Liu YN, Chen X, McCormick PG. Effect of low temperature ageing on the transformation behaviour of near-equiatomic NiTi. *Journal of Materials Science* 1997; **32**, p. 5979
- [36] Stachowiak GB, McCormick PG. Shape Memory Behavior Associated with the R and Martensitic Transformations in a NiTi Alloy. *Acta Metallurgica* 1988; **36**, p. 291
- [37] Lin HC, Wu SK, Chou TS, Kao HP. The Effects of Cold-Rolling on the Martensitic-Transformation of an Equiatomic TiNi Alloy. *Acta Metallurgica Et Materialia* 1991; **39**, p. 2069
- [38] Chrobak D, Morawiec H. Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in plastically deformed NiTi alloy. *Scripta Materialia* 2001; **44**, p. 725
- [39] Chrobak D, Stroz D. Two-stage R phase transformation in a cold-rolled and annealed Ti-50.6 at.%Ni alloy. *Scripta Materialia* 2005; **52**, p. 757
- [40] Allafi JK, Ren X, Eggeler G. The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia* 2002; **50**, p. 793
- [41] Fan GL, Chen W, Yang S, Zhu JH, Ren XB, Otsuka K. Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys. *Acta Materialia* 2004; **52**, p. 4351
- [42] Fan G, Zhou Y, Chen W, Yang S, Ren X, Otsuka K. Precipitation kinetics of Ti₃Ni₄ in polycrystalline Ni-rich TiNi alloys and its relation to abnormal multi-stage transformation behavior. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 2006; **438**, p. 622

- [43] Song XY, Rettenmayr M. Modelling study on recrystallization, recovery and their temperature dependence in inhomogeneously deformed materials. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 2002; **332**, p. 153
- [44] Pelton AR, DiCello J, Miyazaki S. Optimisation of processing and properties of medical grade Nitinol wire. *Minimally Invasive Therapy & Allied Technologies* 2000; **9**, p. 107
- [45] Morawiec H, Stroz D, Goryczka T, Chrobak D. Two-stage martensitic transformation in a deformed and annealed NiTi alloy. *Scripta Materialia* 1996; **35**, p. 485
- [46] Marquez J, Slater T, Sczerzenie F. Determining the Transformation Temperatures of NiTi Alloys using Differential Scanning Calorimetry. In: *International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*. Pelton AR, Hodgson D, Duerig T Eds. Materials Park, OH: ASM International. 1997,
- [47] Shaw JA, Churchill CB, Iadicola MA. Tips and tricks for characterizing shape memory alloy wire: Part 1 - Differential scanning calorimetry and basic phenomena. *Experimental Techniques* 2008; **32**, p. 55
- [48] Antonucci V, Faiella G, Giordano M, Mennella F, Nicolais L. Electrical resistivity study and characterization during NiTi phase transformations. *Thermochimica Acta* 2007; **462**, p. 64
- [49] ASTM. Annual Book of ASTM Standards. West Conshohocken: ASTM International, 2003.
- [50] Nußkern H, Johe R. Determination of the Af Temperature of NiTi Alloys per DSC and Mechanical measurement Methods. In: *International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*. Mertmann M Ed. Materials Park, OH: ASM International. 2004,
- [51] Bartning M, Simpson J. Design and Performance of a Non-Contact Af Tester. In: *International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*. Pelton AR, Duerig TW Eds. Materials Park, OH: ASM International 2003,
- [52] Duerig TW, Pelton AR, Stockel D. The utility of superelasticity in medicine. *Bio-Medical Materials and Engineering* 1996; **6**, p. 255
- [53] Duerig T, Pelton A, Stockel D. An overview of nitinol medical applications. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 1999; **275**, p. 149
- [54] Pelton AR, Duerig TW, Berg B, Hodgson D, Mertmann M, Mitchell M, Proft J, Wu M, Yang J. Nitinol medical devices. *Advanced Materials & Processes* 2005; **163**, p. 63
- [55] May A, Selmaier M, Hochberger J, Gossner L, Muhldorfer S, Hahn EG, Ell C. Memory Metal Stents for Palliation of Malignant Obstruction of the Esophagus and Cardia. *Gut* 1995; **37**, p. 309
- [56] Bruhat MA, Chapron C, Mage G, Pouly JL, Canis M, Wattiez A, Glowaczower E. The benefits and risks of laparoscopic surgery. *Rev Fr Gynecol Obstet* 1993; **88**, p. 84

- [57] Civjan S, Huget EF, Johnson RM, Cowan GSM. Potential Dental and Medical Application of 55-Nitinol. *Journal of Dental Research* 1973; **52**, p. 71
- [58] Cutright DE, Bhaskar SN, Perez B, Johnson RM, Cowan GSM. Tissue Reaction to Nitinol Wire Alloy. *Oral Surgery Oral Medicine Oral Pathology Oral Radiology and Endodontics* 1973; **35**, p. 578
- [59] Motzkin SM, Castleman LS, Szablowski W, Bonawit VL, Alicandri FP, Johnson AA. Evaluation of Nitinol Biocompatibility by Cell-Culture. *Biotelemetry* 1975; **2**, p. 99
- [60] Castleman LS, Motzkin SM, Alicandri FP, Bonawit VL, Johnson AA. Biocompatibility of Nitinol Alloy as an Implant Material. *Journal of Biomedical Materials Research* 1976; **10**, p. 695
- [61] Motzkin SM, Bonawit VL, Szablowski W, Castleman LS, Alicandri FP, Johnson AA. Biocompatibility of Nitinol Alloy as an Implant Material - Invitro Studies. *Journal of Dental Research* 1976; **55**, p. B291
- [62] Ratner L, Goldman ML, Thomas JK, Hack SN, Shah D, Dinovo J, Dodds WJ. Blood Compatibility of the Memory Metal Nitinol. *Investigative Radiology* 1984; **19**, p. S29
- [63] Cragg AH, De Jong SC, Barnhart WH, Landas SK, Smith TP. Nitinol intravascular stent: results of preclinical evaluation. *Radiology* 1993; **189**, p. 775
- [64] Kapanen A, Ilvesaro J, Danilov A, Ryhanen J, Lehenkari P, Tuukkanen J. Behaviour of nitinol in osteoblast-like ROS-17 cell cultures. *Biomaterials* 2002; **23**, p. 645
- [65] Kapanen A, Kinnunen A, Ryhanen J, Tuukkanen J. TGF-beta 1 secretion of ROS-17/2.8 cultures on NiTi implant material. *Biomaterials* 2002; **23**, p. 3341
- [66] Manceur A, Chellat F, Merhi Y, Chumlyakov Y, Yahia L. In vitro cytotoxicity evaluation of a 50.8% NiTi single crystal. *J Biomed Mater Res A* 2003; **67**, p. 641
- [67] Rocher P, El Medawar L, Hornez JC, Traisnel M, Breme J, Hildebrand HF. Biocorrosion and cytocompatibility assessment of NiTi shape memory alloys. *Scripta Materialia* 2004; **50**, p. 255
- [68] Assad M, Lombardi S, Berneche S, Desrosiers EA, Yahia LH, Rivard CH. [Assays of cytotoxicity of the Nickel-Titanium shape memory alloy]. *Ann Chir* 1994; **48**, p. 731
- [69] Wever DJ, Veldhuizen AG, Sanders MM, Schakenraad JM, vanHorn JR. Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy. *Biomaterials* 1997; **18**, p. 1115
- [70] Venugopalan R, Trepanier C. Assessing the corrosion behaviour of Nitinol for minimally-invasive device design. *Minimally Invasive Therapy & Allied Technologies* 2000; **9**, p. 67
- [71] Kapanen A, Ryhanen J, Danilov A, Tuukkanen J. Effect of nickel-titanium shape memory metal alloy on bone formation. *Biomaterials* 2001; **22**, p. 2475

- [72] Heintz C, Riepe G, Birken L, Kaiser E, Chakfe N, Morlock M, Delling G, Imig H. Corroded nitinol wires in explanted aortic endografts: An important mechanism of failure? *Journal of Endovascular Therapy* 2001; **8**, p. 248
- [73] Riepe G, Heintz C, Kaiser E, Chakfe N, Morlock M, Delling M, Imig H. What can we learn from explanted endovascular devices? *European Journal of Vascular and Endovascular Surgery* 2002; **24**, p. 117
- [74] Gil FX, Manero JM, Planell JA. Relevant aspects in the clinical applications of NiTi shape memory alloys. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* 1996; **7**, p. 403
- [75] Shabalovskaya SA. On the nature of the biocompatibility and on medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys. *Bio-Medical Materials and Engineering* 1996; **6**, p. 267
- [76] Singh A, Lessard RA, Harendranath CS. Surface and Structural Studies of Thermally Grown Titanium-Dioxide Films. *Journal of Materials Science Letters* 1987; **6**, p. 522
- [77] Firstov GS, Vitchev RG, Kumar H, Blanpain B, Van Humbeeck J. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy. *Biomaterials* 2002; **23**, p. 4863
- [78] Sohmura T. Improvement in corrosion resistance in Ni-Ti shape memory alloy for implant by oxide film coating. In: *The Third World Biomaterials Congress*. 1988,
- [79] Armitage DA, Parker TL, Grant DM. Biocompatibility and hemocompatibility of surface-modified NiTi alloys. *J Biomed Mater Res A* 2003; **66**, p. 129
- [80] Plant SD, Grant DM, Leach L. Behaviour of human endothelial cells on surface modified NiTi alloy. *Biomaterials* 2005; **26**, p. 5359
- [81] Trepanier C, Leung TK, Tabrizian M, Yahia L, Bienvenu JG, Tanguay JF, Piron DL, Bilodeau L. Preliminary investigation of the effects of surface treatments on biological response to shape memory NiTi stents. *Journal of Biomedical Materials Research* 1999; **48**, p. 165
- [82] McLucas E, Rochev Y, Carroll WM, Smith TJ. Analysis of the effects of surface treatments on nickel release from nitinol wires and their impact on candidate gene expression in endothelial cells. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* 2008; **19**, p. 975
- [83] Shabalovskaya S, Rondelli G, Anderegg J, Simpson B, Budko S. Effect of chemical etching and aging in boiling water on the corrosion resistance of nitinol wires with black oxide resulting from manufacturing process. *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials* 2003; **66B**, p. 331
- [84] Chan CM, Trigwell S, Duerig T. Oxidation of an NiTi Alloy. *Surface and Interface Analysis* 1990; **15**, p. 349
- [85] Michiardi A, Aparicio C, Planell JA, Gil FJ. New oxidation treatment of NiTi shape memory alloys to obtain Ni-free surfaces and to improve biocompatibility. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2006; **77**, p. 249

- [86] Armitage DA, Grant DM. Characterisation of surface-modified nickel titanium alloys. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 2003; **349**, p. 89
- [87] Shabalovskaya SA, Anderegg J, Laab F, Thiel PA, Rondelli G. Surface conditions of nitinol wires, tubing, and as-cast alloys. The effect of chemical etching, aging in boiling water, and heat treatment. *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials* 2003; **65B**, p. 193
- [88] Carroll WM, Kelly MJ. Corrosion behavior of nitinol wires in body fluid environments. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 2003; **67A**, p. 1123
- [89] Clarke B, Carroll W, Rochev Y, Hynes M, Bradley D, Plumley D. Influence of nitinol wire surface treatment on oxide thickness and composition and its subsequent effect on corrosion resistance and nickel ion release. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 2006; **79A**, p. 61
- [90] Barison S, Cattarin S, Daolio S, Musiani M, Tuissi A. Characterisation of surface oxidation of nickel-titanium alloy by ion-beam and electrochemical techniques. *Electrochimica Acta* 2004; **50**, p. 11
- [91] Zhu L, Trépanier C, Pelton A, Fino JM. Oxidation of Nitinol and its Effect on Corrosion Resistance. In: *ASM Materials & Processes for Medical Devices Conference*. Shrivastava S Ed. Materials Park, OH: ASM International 2003,
- [92] Zhu L, Fino JM, Pelton A. Oxidation of Nitinol. In: *Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technology (SMST)*. Pelton AR, Duerig TW Eds. ASM International. Materials Park, OH: 2003,
- [93] Shabalovskaya SA, Anderegg JW. Surface Spectroscopic Characterization of Tini Nearly Equiatomic Shape-Memory Alloys for Implants. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 1995; **13**, p. 2624
- [94] Gu YW, Tay BY, Lim CS, Yong MS. Characterization of bioactive surface oxidation layer on NiTi alloy. *Applied Surface Science* 2005; **252**, p. 2038
- [95] Sugawara H, Goto H, Komotori J. Surface characterization of Ni-Ti alloy modified by isothermal oxidation. *International Journal of Modern Physics B* 2006; **20**, p. 3573
- [96] The Oxide Handbook. Samsonov GV Ed. New York-Washington-London: IFI/Plenum, 1973.
- [97] Wagman DD, Evans WH, Parker VB, Schumm RH, Halow I, Bailey SM, Churney KL, Nuttall RL. The Nbs Tables of Chemical Thermodynamic Properties - Selected Values for Inorganic and C-1 and C-2 Organic-Substances in Si Units. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1982; **11**, p. 1
- [98] Hessing C, Gabert S, Pohl M, Parezanovic I. High-temperature corrosion of NiTi-shape-memory alloys. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik* 2004; **35**, p. 332
- [99] Pohl M, Glogowski T, Kuhn S, Hessing C, Unterumsberger F. Formation of titanium oxide coatings on NiTi shape memory alloys by selective oxidation. *Materials Science*

- and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 2008; **481**, p. 123
- [100] Kühn S, Diplomarbeit. Apparatur zur selektiven Oxidation von NiTi. Fakultät für Maschinenbau, Lehrgebiet Werkstoffprüfung: Ruhr-Universität Bochum, 2006.
- [101] Trepanier C, Tabrizian M, Yahia LH, Bilodeau L, Piron DL. Effect of modification of oxide layer on NiTi stent corrosion resistance. *J Biomed Mater Res* 1998; **43**, p. 433
- [102] Muhonen V, Heikkinen R, Danilov A, Jamsa T, Tuukkanen J. The effect of oxide thickness on osteoblast attachment and survival on NiTi alloy. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* 2007; **18**, p. 959
- [103] Thierry B, Tabrizian M, Trepanier C, Savadogo O, Yahia LH. Effect of surface treatment and sterilization processes on the corrosion behavior of NiTi shape memory alloy. *Journal of Biomedical Materials Research* 2000; **51**, p. 685
- [104] Trigwell S, Hayden RD, Nelson KF, Selvaduray G. Effects of surface treatment on the surface chemistry of NiTi alloy for biomedical applications. *Surface and Interface Analysis* 1998; **26**, p. 483
- [105] Potapov PL, Tirry W, Schryvers D, Sivel VGM, Wu MY, Aslanidis D, Zandbergen H. Cross-section transmission electron microscopy characterization of the near-surface structure of medical Nitinol superelastic tubing. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* 2007; **18**, p. 483
- [106] Schulte A, Belger S, Etienne M, Schuhmann W. Imaging localised corrosion of NiTi shape memory alloys by means of alternating current scanning electrochemical microscopy (AC-SECM). *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 2004; **378**, p. 523
- [107] Rondelli G, Vicentini B. Localized corrosion behaviour in simulated human body fluids of commercial Ni-Ti orthodontic wires. *Biomaterials* 1999; **20**, p. 785
- [108] Shabalovskaya S, Anderegg J, Van Humbeeck J. Recent Observations of Particulates in Nitinol. *Materials Science and Engineering A* 2008; **481-482**, p. 431
- [109] Hessing C, Frenzel J, Pohl M, Shabalovskaya S. Effect of martensitic transformation on the performance of coated NiTi surfaces. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 2008; **486**, p. 461
- [110] Huang HH. Corrosion resistance of stressed NiTi and stainless steel orthodontic wires in acid artificial saliva. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 2003; **66A**, p. 829
- [111] Rondelli G, Vicentini B. Evaluation by electrochemical tests of the passive film stability of equiatomic Ni-Ti alloy also in presence of stress-induced martensite. *Journal of Biomedical Materials Research* 2000; **51**, p. 47
- [112] Arndt M, Bruck A, Scully T, Jager A, Bourauel C. Nickel ion release from orthodontic NiTi wires under simulation of realistic in-situ conditions. *Journal of Materials Science* 2005; **40**, p. 3659

- [113] Peitsch T, Klocke A, Kahl-Nieke B, Prymak O, Epple M. The release of nickel from orthodontic NiTi wires is increased by dynamic mechanical loading but not constrained by surface nitridation. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 2007; **82A**, p. 731
- [114] Habijan T, Glogowski T, Kühn S, Pohl M, Muhr G, Köller M. Experimental setup for high mechanical strain induction to cell loaded metallic biomaterials. 4th European Congress of the International Federation for Medical and Biological Engineering. Antwerp, Belgium, 2008.
- [115] Undisz A, Fink M, Rettenmayr M. Response of austenite finish temperature and phase transformation characteristics of thin medical-grade Ni-Ti wire to short-time annealing. *Scripta Materialia* 2008; **59**, p. 979
- [116] Undisz A, Schreppe F, Wesch W, Rettenmayr M. Investigation on the behavior of surface oxide layers on pseudo elastic Ni-Ti wire during and after deformation. In: *Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technology (SMST)*. Miyazaki S Ed. ASM International, Materials Park, OH: 2007,
- [117] Tesmer JR, Nastasi M, Barbour JC, Maggiore CJ, Mayer JW. Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis. Tesmer JR Ed. Pittsburgh, Pa.: Materials Research Society, 1995.
- [118] Cheng HS, Shen H, Tang JY, Yang F. Cross-Sections for 170-Degrees Backscattering of He-4 from Oxygen in the Energy-Range of 2.0-9.0 Mev. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 1993; **83**, p. 449
- [119] Barradas NP, Jeynes C, Webb RP. Simulated annealing analysis of Rutherford backscattering data. *Applied Physics Letters* 1997; **71**, p. 291
- [120] Undisz A, Flauder S, Rettenmayr M. Metallographische Präparation und Gefüge von Ni-Ti Legierungen mit Formgedächtnis/ Pseudoelastizität. In: *42. Metallographietagung*. Rettenmayr M, Kneissel A Eds. DGM-Verlagsgesellschaft Oberursel, 2008,
- [121] CRC Handbook of Chemistry and Physics. Lide DR Ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1999.
- [122] ASM Engineered Materials Reference Book. Baucchio M Ed. Materials Park, OH: ASM International, 1994.
- [123] Gall K, Tyber J, Brice V, Frick CP, Maier HJ, Morgan N. Tensile deformation of NiTi wires. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 2005; **75A**, p. 810
- [124] Song XY, Rettenmayr M. Modeling recrystallization in a material containing fine and coarse particles. *Computational Materials Science* 2007; **40**, p. 234
- [125] Seeley B. Anodizing the Reactive Metals. *Metal Finishing: Devoted exclusively to metallic surface treatments* 1986; **84**, p. 11
- [126] Sharma AK. Anodizing Titanium for Space Applications. *Thin Solid Films* 1992; **208**, p. 48

- [127] Bihlmayer G, Eibler R, Neckel A. Martensitic phase transformation and electronic structure of NiTi and PdTi. *Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties* 1996; **73**, p. 511
- [128] Goodfellow. online database: http://www.goodfellow.com/csp/active/static/A/Titanium_Dioxide.HTML. vol. 2007: Goodfellow Cambridge Limited, 2007.
- [129] Espinos JP, Fernandez A, Gonzalezzeipe AR. Oxidation and Diffusion-Processes in Nickel-Titanium Oxide Systems. *Surface Science* 1993; **295**, p. 402
- [130] Bogdanski D, Koller M, Muller D, Muhr G, Bram M, Buchkremer HP, Stover D, Choi J, Epple M. Easy assessment of the biocompatibility of Ni-Ti alloys by in vitro cell culture experiments on a functionally graded Ni-NiTi-Ti material. *Biomaterials* 2002; **23**, p. 4549
- [131] Oberdorster G. Toxicology of ultrafine particles: in vivo studies. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* 2000; **358**, p. 2719

Thesen zur Dissertation

In der vorliegenden Arbeit sollten die Auswirkungen von Wärmebehandlungen kurzer Dauer ($t \leq 30\text{min}$) bei verschiedenen Temperaturen auf die A_f -Temperatur, die Umwandlungscharakteristik und die Dicke der erzeugten Oxidschichten im Zusammenhang mit deren Verhalten und Schädigung bei pseudoelastischer Verformung des Grundmaterials untersucht werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit ermöglichen die Optimierung der strukturellen und funktionellen Eigenschaften von NiTi für den medizinischen Einsatz. Folgende Thesen ergeben sich aus der Arbeit:

1. Die A_f -Temperatur von dünnen NiTi-Drähten hängt empfindlich von Dauer und Temperatur einer Kurzzeitglühung im Temperaturbereich von 450°C bis 600°C ab. Die A_f -Temperatur kann in einem Bereich von $\Delta T > 40\text{K}$ verändert werden.
2. Die Umwandlungscharakteristik verändert sich als Funktion der Glühdauer zum Teil mehrfach. Es treten sowohl überlagerte und getrennte Martensit zu R-Phase und R-Phase zu Austenit als auch Martensit zu Austenit Umwandlungen auf.
3. Das Temperaturfenster von A_s zu A_f bzw. R'_s zu A_f für Beginn und Ende der Umwandlung wird in dem vorliegenden verformtem und geradegeglühtem Material durch die Glühungen von ursprünglich ca. $\Delta T \approx 25\text{K}$ auf bis $\Delta T \approx 3\text{K}$ verringert.
4. Glühung unterhalb von 500°C führt zur Erhöhung von A_f . Glühung oberhalb von 550°C für $t \leq 10\text{min}$ verursacht ein Absinken von A_f .
5. Durch Rekristallisation wird die A_f -Temperatur von NiTi erhöht. Die Rekristallisationstemperatur des untersuchten Materials liegt mit 563°C bei Glühungen für $t \geq 10\text{min}$ höher als in der Literatur angegebene Werte.
6. In der Oberfläche der Oxidschicht ist nach dem Glühen unabhängig von der Glühdauer eine geringe Menge an Ni ($<4\text{at.}\%$) vorhanden. In der Literatur angegebene höhere Werte von Ni-Oberflächenkonzentrationen wurden nicht beobachtet.

7. Die Dicke der Oxidschicht beträgt für die Untersuchten Proben in Abhängigkeit der Glühdauer zwischen 25nm und 130nm. Die Bestimmung der Dicke der Oxidschicht ist bei dem gewählten Verfahren (RBS und RRBS) unempfindlich gegen Schwankungen ihrer Zusammensetzung. Der Fehler in der Dickenbestimmung ist besser definierbar und kleiner als bei bisher in der Literatur verwendeten Verfahren.
8. Die Oxidschichten auf NiTi können pseudoelastischer Verformung des Grundmaterials nicht ohne Schädigung folgen. In Abhängigkeit der Dicke der Oxidschichten entstehen Längs- und Querrisse sowie Abplatzungen.
9. Die Längsdehnung der Drähte führt zur Bildung von Querrissen, die sich bei Entlastung und Rückverformung der Drähte wieder verschließen. Im Einsatz als Implantat werden keine negativen Konsequenzen erwartet.
10. Die Querkontraktion und die einhergehende Verringerung des Durchmessers während pseudoelastischer Dehnung der NiTi-Drähte verursacht ab Oxidschichtdicken von ca. 80nm zusätzlich zu den Querrissen Längsrisse. Die Längsrisse bleiben auch nach der Entlastung und Rückverformung der NiTi-Drähte geöffnet. Dies kann während des Einsatzes zu Ni-Freisetzung führen.
11. Bei metallographischer Präparation bilden sich auf der Oberfläche Schichten mit einer martensitähnlichen Struktur. Diese Schicht ist ein Artefakt, wird in der Literatur aber häufig fälschlicherweise als Martensit bezeichnet.
12. Das Lüders-ähnliche Verformungsverhalten spielt eine wesentliche Rolle für die Schädigung der Oxidschicht. Durch dieses besondere Verformungsverhalten tritt Lokalisierung der Dehnung auf, wodurch bereits bei geringer Gesamtdehnung lokal die beschriebenen Schädigungen der Oxidschicht auftreten. Ein unteres Limit für die Gesamtdehnung, unterhalb dessen keine Schäden entstehen, kann aus diesem Grund nicht festgestellt werden.

Publikationsliste

Beiträge in Fachzeitschriften (begutachtet)

“Determination of Transformation Properties of Thin Medical Grade Ni-Ti Wire by High-Resolution Bend and Free Recovery Testing”

A. Undisz, M. Fink, M. Rettenmayr

Journal of Materials Engineering and Performance 18 (2009) 814-817

“Electrochemical behavior of native Nitinol surfaces”

S. Shabalovskaya, G. Rondelli, A. Undisz, T.D. Burleigh, M. Rettenmayr

Biomaterials 30 (2009) 3662-3671

„In situ observation of surface oxide layers on medical grade Ni-Ti alloy during straining“

A. Undisz, F. Schrempel, W. Wesch, M. Rettenmayr

Journal of Biomedical Materials Research Part A 88A (2009) 1000-1009

„Ion Beam Synthesis of Mn/Sb Cluster in Silicon“

M. Steinert, W. Wesch, A. Undisz, M. Rettenmayr, W.C. Nunes,

R.P. Borges, M. Godinho, R.M. Rubinger, M.C. Carmo, N.A. Sobolev

Journal of Physics D 42 (2009) 035406

„Radiation Damage Formation in InP, InSb, GaAs, GaP, Ge and Si Due to Fast Ions“

A. Kamarou, W. Wesch, A. Undisz, M. Rettenmayr

Physical Review B 78 (2008) 054111

„Response of Austenite Finish Temperature and Phase Transformation Characteristics of Thin Medical Grade Ni-Ti Wire to Short Time Annealing“

A. Undisz, M. Fink, M. Rettenmayr

Scripta Materialia 59 (2008) 979-982

„On the Mechanism of Internal Oxidation in Platinum-Zirconium Alloys - a TEM Study“

A. Undisz, M. Rettenmayr, M. Oechsle

Journal of Alloys and Compounds 438 (2007) 178-183

„Effect of High Electronic Excitation in Swift Heavy Ion Irradiated Semiconductors“

W. Wesch, A. Kamarou, E. Wendler, A. Undisz, M. Rettenmayr

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 257 (2007) 283-286

„Swift Heavy Ion Irradiation of InP: Thermal spike modeling of track formation“

A. Kamarou, W. Wesch, E. Wendler, A. Undisz, M. Rettenmayr

Physical Review B 73 (2006) 184107

Beiträge in Konferenzbänden

“Ion Beam Synthesis of Transition Metal Nanoclusters in Silicon”

W. Wesch, O. Picht, M. Steinert, A. Undisz, M. Rettenmayr, U. Kaiser, J. Biskupek, and N. A. Sobolev

Application of Accelerators in Research and Indurtrie: Twentieth International Conference, March10, 2009, Vol. 1099, p. 369-375, DOI:10.1063/1.3120054

“Nur Struktur oder schon Funktion?”

M. Rettenmayr, A. Undisz, M. Seyring, X. Song

Sonderbände der Praktischen Metallographie, Eds.: M. Rettenmayr, A. Kneissel, Jena, Germany: DGM Verlagsgesellschaft, Oberursel (2008) p. 19-24

“Metallographische Präparation und Gefüge von Ni-Ti Legierungen mit Formgedächtnis/ Pseudoelastizität”

A. Undisz, S. Flauder, M. Rettenmayr

Sonderbände der Praktischen Metallographie, Eds.: M. Rettenmayr, A. Kneissel, Jena, Germany: DGM Verlagsgesellschaft, Oberursel (2008) p. 331-336

“Investigation on the behavior of surface oxide layers on pseudo elastic Ni-Ti wire during and after deformation”

A. Undisz, F. Schrempel, W. Wesch, M. Rettenmayr

Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST), Ed.: S. Miyazaki, Tsukuba, Japan: ASM International, Materials Park, OH (2007) p. 265-270

Fachvorträge

“Determination of Transformation Properties of Thin Medical Grade Ni-Ti Wire by High-Resolution Bend and Free Recovery Testing”

International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST), 21. bis 25. September 2008, Stresa, Italien

“Metallographische Präparation und Gefüge von Ni-Ti Legierungen mit Formgedächtnis/ Pseudoelastizität”

42. Metallographietagung, 17.bis19. September 2008, Jena, Deutschland

“Investigation on the behavior of surface oxide layers on pseudo elastic Ni-Ti wire during and after deformation”

International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST), 3. bis 5. Dezember 2007, Tsukuba, Japan

Wissenschaftlicher Lebenslauf

Name Undisz, Andreas
Geboren am 04.12.1981 in Jena

Schulbesuch

09/1992 bis 06/2000 Gymnasium „Ernst-Abbe“ in Jena mit naturwissenschaftlicher Ausrichtung
06/2000 Abitur

Studium

10/2000 bis 05/2005 Diplomstudium „Werkstoffwissenschaft“ an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
10/2002 Diplom – Vorprüfung
9/2003 bis 02/2004 Studienarbeit zum Thema: „*Untersuchung des Geometrieeinflusses auf die Spannungsverteilung bei Kontaktproblemen*“
4/2004 bis 08/2004 Praktikum bei der FA. Umicore (chemals DEGUSSA) im Bereich Forschung/Entwicklung von Platinwerkstoffen, Kooperation mit der TU-Darmstadt
10/2004 bis 04/2005 Diplomarbeit zum Thema „*Keimbildung von Oxiden und Größenverteilung von Dispersoiden in Platinwerkstoffen*“ an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
05/2005 Abschluss des Diplomstudiums „Werkstoffwissenschaft“ mit Auszeichnung
Seit 07/2005 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Friedrich-Schiller-Universität Jena im Fachbereich Metallische Werkstoffe bei Herrn Prof. Dr. M. Rettenmayr
10/2005 Beginn der Promotion zum Thema „*Optimierung von strukturellen und funktionellen Eigenschaften von NiTi mit Pseudoelastizität/Formgedächtnis für den medizinischen Einsatz*“

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Dr. Frank Schrempel (Festkörperphysik FSU-Jena) bei der Durchführung und Auswertung der RBS- und RRBS-Messungen

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer andern Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, 16. November 2009

Andreas Undisz

Danksagung

Die Durchführung und der Abschluss der vorliegenden Arbeit wären ohne die Anleitung, Hilfe, Zusammenarbeit und Unterstützung von Hochschullehrern, Kollegen, Freunden und meiner Familie zweifelsohne nicht möglich gewesen. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Im Besonderen möchte ich mich bedanken bei:

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Markus Rettenmayr für die umfassende Betreuung während meiner Dissertation sowie die Vermittlung und Kultivierung eines Arbeitsstils, der auf Förderung, Herausforderung, Freiheit, Präzision, Motivation, Kooperation, Genuss, Wagemut und Freude an neuer Erkenntnis beruht und mich jeden einzelnen Tag gerne und mit einem Lächeln zur Arbeit hat kommen lassen,

Meinen Kollegen im Fachbereiche Metallische Werkstoffe für die vielen Stunden, die wir zusammen verarbeitet, verlacht und verlebt haben,

Prof. Dr. Svetlana Shabalovskaya für die vielen wissenschaftlichen Anregungen zu meiner Arbeit an NiTi-Legierungen,

Den Gutachtern für die Zusage und die Bereitschaft zur Erstellung der Mitberichte,

Den Kollegen in der Werkstatt des IMT für die gemeinsame Suche nach und die Umsetzung von Lösungen für Versuchsanlagen und Messgeräte.

Für die fachliche Zusammenarbeit, die uns in der Wissenschaft schneller und effektiver voranbringt und die Zeit angenehmer macht, danke ich herzlich:

Prof. Dr. Werner Wesch, Dr. Frank Schrempel und der ganzen Arbeitsgruppe „Ionenstrahlphysik“ für die Unterstützung und die Zusammenarbeit bei der Durchführung und Diskussion der anspruchsvollen RBS- und RRBS-Messungen sowie für die herzliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe wann immer ich zu Gast war.

Der wichtigste Dank gilt meiner Familie,

meinen Eltern Katrin und Ludwig und meiner Schwester Stefanie. Ihr hab mich mit eurer Liebe auf den Weg gebracht, ihr seid mein Fundament.

und Susanne. In deinem Herzen habe ich Ruhe gefunden. Du vervollständigst mich.